

## 110. Zur Kinetik schnellverlaufender Reaktionen. II.

### Jodstärke

von H. von Halban und H. Eisner.

(7. VII. 36.)

In unserer ersten Veröffentlichung über dieses Gebiet<sup>1)</sup> wurde bereits erwähnt, dass wir die Strömungsmethode auch auf die Bildung und Entfärbung der Jodstärke anzuwenden beabsichtigten. Diese Untersuchung nahm einen ganz anderen Verlauf, als nach den in der ersten Veröffentlichung mitgeteilten Erfahrungen vorauszusehen schien, und obwohl sie noch in keiner Richtung abgeschlossen ist, scheint das bisher vorliegende Material doch eine Veröffentlichung zu rechtfertigen<sup>2)</sup>.

Bevor auf die Ergebnisse dieser Versuche eingegangen wird, muss etwas über die verwendete Methode bemerkt werden. In der ersten Mitteilung war bereits darauf hingewiesen worden, dass man in Bezug auf die der ersten Meßstelle entsprechende Zeit auf Schätzungen angewiesen ist, dagegen wurde, wie das auch in früheren Veröffentlichungen anderer Forscher<sup>3)</sup> geschah, die sich dieser Methode bedient hatten, angenommen, dass die Zeitdifferenz zwischen den einzelnen Meßstellen durch das in der Zeiteinheit ausströmende Flüssigkeitsvolumen und den Querschnitt des Messrohres eindeutig gegeben sei. Die Ergebnisse unserer Versuche über die Entfärbung der Jodstärke gaben aber Anlass, diese bisher von allen Autoren benutzten Grundlagen in Zweifel zu ziehen. Wir wendeten uns deshalb an Herrn Prof. Dr. *J. Ackeret*, den Leiter des Instituts für Aërodynamik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, mit der Frage, ob es möglich sei, die Berechtigung der oben ausgesprochenen Voraussetzung nachzuprüfen. Herr *Ackeret* hatte die Liebenswürdigkeit<sup>4)</sup>, an einem vergrößerten Holzmodell unserer Mischkammer Versuche mit strömender Luft machen zu lassen. Es zeigte sich vor allem, was schon bekannt war, dass in dem Rohr hinter der Mischkammer sich die Flüssigkeit, beziehungsweise Luft, nicht nur in fortschreitender Strömung sondern auch in starker Rotation befindet; ausserdem aber, dass die Geschwindigkeit der fortschrei-

<sup>1)</sup> Helv. **18**, 724 (1935).

<sup>2)</sup> Die experimentelle Arbeit musste aus äusseren Gründen im Dezember 1935 abgebrochen werden und kann voraussichtlich erst Ende dieses Jahres wieder aufgenommen werden.

<sup>3)</sup> *H. Hartridge* und *F. J. W. Roughton*, Proc. Roy. Soc. [A] **104**, 376 (1923).

<sup>4)</sup> Wir möchten nicht verfehlen, Herrn *Ackeret* für die freundliche Unterstützung in dieser Frage auch hier verbindlichst zu danken.

tenden Bewegung durchaus nicht über den ganzen Querschnitt des Rohres konstant, sondern dass sie aussen grösser ist als dem Bruttowert entspricht, während ganz innen zum Teil rückläufige Wirbel auftreten. Infolgedessen sind die aus der Bruttogeschwindigkeit berechneten „effektiven“ Zeiten mit Fehlern behaftet, über deren Grösse sich auf Grund der Modellversuche keine genauen Angaben machen lassen.

Wir haben uns vorläufig damit begnügt, durch einen orientierenden Versuch die Grösse dieser Fehler einzugrenzen. Zu diesem Zwecke wurde der Verlauf einer geeigneten Reaktion in der Apparatur bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten verfolgt. Wenn die Strömung störungsfrei verlief, müssten die erhaltenen Werte, in ein Konzentrations-Zeitdiagramm eingetragen, auf einer Kurve liegen, beziehungsweise man müsste für gleichen Umsatz gleiche Zeiten erhalten, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

Wir verwendeten die Reaktion zwischen Jodion und Jodation in saurer Lösung, die man durch geeignete Wahl des  $p_H$  auf die gewünschte Geschwindigkeit bringen kann. Es ergab sich, dass die Konzentrationskurve umso flacher verlief, mit je geringerer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet wurde, mit andern Worten: die effektive Strömungsgeschwindigkeit wächst nicht proportional der Bruttogeschwindigkeit, sondern langsamer.

Eine absolute Eichung, beziehungsweise Ermittlung der Fehler, wird erst möglich sein, wenn für diese oder eine andere Reaktion das Zeitgesetz über einen so grossen Geschwindigkeitsbereich klar gestellt ist, dass man mit Sicherheit (durch entsprechende Variation der Konzentrationen) aus mit einer gewöhnlichen (nicht Strömungs-) Methode erhaltenen Werten auf die in dem Messbereich unserer Anordnung liegenden Geschwindigkeiten extrapolieren kann. Das ist für die oben genannte Reaktion noch nicht möglich. Die Geschwindigkeiten, bei denen diese Reaktion bisher gemessen wurde<sup>1)</sup>, liegen dafür viel zu tief unter denen, die bei uns in Betracht kamen. Man kann aber auf Grund unserer Versuche abschätzen, in welcher Grössenordnung sich die durch die Strömungsstörungen entstehenden Zeitfehler bewegen und kommt so auf etwa 30%<sup>2)</sup>. Für die Probleme, mit denen sich die vorliegende Veröffentlichung beschäftigt, ist das

<sup>1)</sup> Vgl. die in *Gmelin's Handbuch*, Band Jod, S. 556 f. angeführte Literatur.

<sup>2)</sup> Das Juni-Heft der *Proc. Roy. Soc. London*, in dem sich drei Veröffentlichungen über die Strömungsmethode befinden, (*F. J. W. Roughton* und *G. A. Millikan*, 155, 258 (1936); *F. J. W. Roughton* 155, 269 (1936) und *G. A. Millikan* 155, 277 (1936), kam erst nach Abschluss dieses Manuskriptes zu unserer Kenntnis. *Roughton* hat auf einem andern Wege die durch die Strömungsstörungen verursachten Fehler festzustellen gesucht und findet sie kleiner als wir. Die Ergebnisse sind aber nicht unmittelbar vergleichbar, da *Roughton* eine andere Mischkammer verwendete. Wir werden auf diese Frage in unserer nächsten Veröffentlichung zurückkommen.

wie sich aus dem folgenden ergibt, ohne Bedeutung<sup>1)</sup>. Das gleiche gilt für die in der ersten Veröffentlichung mitgeteilten Ergebnisse der Versuche über Bildung und Zerfall der Molekelverbindungen.

Wenn sich eine Untersuchung mit „Stärke“ und „Jodstärke“ beschäftigt, könnte es notwendig erscheinen, sich vor allem mit der Tatsache auseinander zu setzen, dass Stärke kein einheitliches Produkt darstellt, und mit der Frage, ob die blaue Färbung der Jodstärke auf Adsorption oder chemischer Bindung beruht.

Wir haben in dieser ersten orientierenden Untersuchung gewöhnliche lösliche Stärke ohne Rücksicht auf deren Nichteinheitlichkeit verwendet. Dieses Vorgehen wird durch die Ergebnisse gerechtfertigt, die zeigen, dass eine Reihe von Fragen gestellt und beantwortet werden kann, bei denen diejenige nach der Einheitlichkeit der Stärke keine Rolle spielt. Das gleiche gilt für die Frage nach der Natur der Bindung des Jods in der Jodstärke.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden, soweit nichts anderes angegeben wird, mit löslicher Kartoffelstärke der Firma *Siegfried*, Zofingen, durchgeführt. Es wurden 2 kg dieses Produktes auf einmal bezogen und gründlich gemischt. Ferner wurde die Lösung stets in gleicher Weise hergestellt, indem die Stärke in fast siedendes Wasser eingetragen und die Lösung zum Aufkochen erhitzt wurde.

Zunächst wurde das Absorptionsspektrum der Jodstärke mit Hilfe eines Spektrophotometers nach *König-Martens* (Lichtquelle: *Nernststift*) aufgenommen<sup>2)</sup>. Die verwendeten Lösungen waren in Bezug auf Stärke 0,1-proz. in Bezug auf Kaliumjodid  $1,6 \times 10^{-3}$  und in Bezug auf Jod einmal  $1,6 \times 10^{-4}$  Mol/L und einmal  $1,6 \times 10^{-5}$  Mol/L.

Wie der Fig. 1<sup>3)</sup> zu entnehmen ist, weist das Spektrum in der Gegend von  $560 m\mu$  ein ziemlich flaches Maximum auf. Es wurde deshalb für die kinetischen Messungen ein Lichtfilter verwendet (zusammengesetzt aus einem Gelb- und einem Grün-Filter), dessen

---

<sup>1)</sup> Die in den Tabellen angegebenen Zeiten wurden unter der Annahme ungestörter Strömung berechnet, geben also nur die Größenordnung an.

<sup>2)</sup> Bisher wurde anscheinend nur einmal das Absorptionsspektrum einer Jodstärkelösung beschrieben: *H. v. Euler* und *S. Bergmann*, *Koll. Z.* **31**, 81 (1922).

Abgesehen davon, dass die betreffende Figur für unsere Zwecke in zu kleinem Massstabe wiedergegeben ist, variiert, wie wir feststellen konnten, das Absorptionsspektrum nicht unerheblich mit der verwendeten Stärkesorte.

Anmerkung bei der Korrektur: Im Juni-Heft des *Am. Soc.* **58**, 1017 (1936) ist eine Veröffentlichung von *R. H. Müller* und *M. H. McKenna* erschienen, in der sich ein Durchlässigkeitsspektrum von Jodstärke findet, das mit unserem Absorptionsspektrum übereinstimmt.

<sup>3)</sup> Als Ordinate ist der Logarithmus der Extinktion bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm, als Abszisse die Wellenlänge aufgetragen.

Durchlässigkeitsmaximum sich ungefähr mit dem Absorptionsmaximum der Jodstärke deckt. Das Absorptionsspektrum des Lichtfilters ist ebenfalls in die Figur eingetragen.

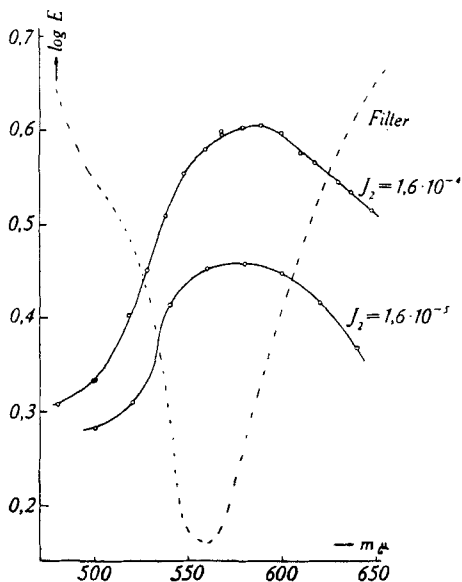
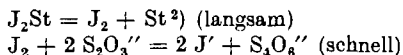


Fig. 1.

Bezüglich der weiteren Einzelheiten: Aufnahme von Eichkurven usw. kann auf die erste Veröffentlichung und die Dissertation des Herrn *Eisner* verwiesen werden<sup>1)</sup>.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass die Entfärbung der Jodstärke durch Thiosulfat mit einer für die Strömungsmethode verhältnismässig geringen Geschwindigkeit verläuft, entstand sofort die Frage nach der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion. In Tabelle 1 unserer ersten Veröffentlichung ist die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat als „zu schnell“ angeführt; d. h. dass man bei dieser Reaktion unter den möglichen Versuchsbedingungen (s. u.) keinen Zeiteffekt nachweisen konnte. Darnach scheint die Deutung gegeben:



<sup>1)</sup> Es soll hier nur erwähnt werden, dass die Frage, in wieweit an der ersten Messstelle auftretende Effekte durch unvollkommene Mischung vorgetäuscht sein könnten, einer neuerlichen Prüfung unterzogen wurde. Dabei ergab sich, dass beim Mischen von Säurelösungen mit phenolphthaleinhaltiger Lauge äquivalenter Konzentration an der ersten Meßstelle keine unsere Messfehler überschreitende Extinktion mehr auftrat, wenn das zufließende Volumen der Säurelösung um 0,5% grösser war als das der Lauge. Es wurde dann stets in entsprechender Weise gearbeitet, so dass Mischfehler keine Rolle spielen konnten.

<sup>2)</sup> Der Kürze halber soll für Stärke „St“, für Jodstärke „J<sub>2</sub>St“ geschrieben werden, ohne dass damit zum Ausdruck gebracht werden soll, ob es sich um eine chemische Verbindung oder um Adsorption handelt.

Wenn diese Deutung zutrifft, muss die Entfärbungsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Thiosulfats sein. Es wurde deshalb zunächst eine Anzahl von Messungen mit verschiedenen Thiosulfat-Konzentrationen durchgeführt. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht<sup>1)</sup>, steigt entgegen der Erwartung die Entfärbungsgeschwindigkeit mit der Thiosulfat-Konzentration und wird schliesslich unmessbar. Darnach konnte also das oben aufgestellte Schema nicht aufrecht erhalten werden. Die nächstliegende Deutung war nun:

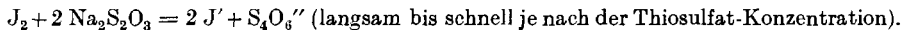
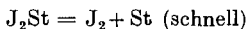


Tabelle 1.

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $4,0 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,4 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°, Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

Lg B ( $S_2O_3''$ ) $\times 10^4$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
1,36	1,360	1,305	1,255	1,200
2,80	1,290	1,220	1,135	1,055
5,59	1,065	0,960	0,845	0,740
11,00	0,760	0,625	0,495	0,400
11,00	0,770	0,630	0,495	0,395
22,00	0,415	0,280	0,185	0,125
44,20	0,160	0,085	0,055	0,045
85,80	0,060	0,004		
176,0	unmessbar			

Dem scheint zunächst zu widersprechen, dass sich die früher direkt gemessene Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat als unmessbar schnell erwiesen hatte. Der Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer. Bei jenen Versuchen war in der Mischung

$$(J_2) = 1,7 \times 10^{-3}$$

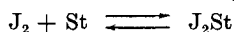
$$(Na_2S_2O_3) = 3,8 \times 10^{-3} \text{ )}$$

Bei den oben angeführten Versuchen erstreckt sich der Bereich des Messbaren bei einer Jod-Konzentration von  $1,4 \times 10^{-4}$  bis zu einer Thiosulfat-Konzentration von etwa  $9 \times 10^{-3}$ .

<sup>1)</sup> Die in der ersten Veröffentlichung angegebenen Werte bezogen sich auf die Lösungen vor der Mischung und Normalität. In der vorliegenden Veröffentlichung beziehen sich die Zahlen auf die Mischung und bedeuten Mol/L.

<sup>2)</sup> In den Tabellen bedeuten  $c_1$  bis  $c_4$  die an den Meßstellen 1—4 festgestellten Konzentrationen an Jodstärke, in Mol  $J_2/L \times 10^4$ , „Zeiteinheit“ den Zeitabstand zwischen je 2 Meßstellen (s. o. S. 917, Anm. 1). Die Konzentration der Lösung A war nicht in jedem der in einer Tabelle aufgeführten Versuche genau gleich, der Übersichtlichkeit halber wurden die kleinen Schwankungen in der Konzentration der Bestandteile nicht in die Tabelle mitaufgenommen, da sie die Resultate nicht ausserhalb der Versuchsfehler beeinflussen.

Für die Geschwindigkeit der zweiten Stufe des neuen Schemas ist aber die Konzentration des freien (d. h. nicht an Stärke gebundenen) Jods massgebend. Das Gleichgewicht



wurde von *Lottermoser*<sup>1)</sup> untersucht. Nach seinen Messungen würde den von uns benutzten Konzentrationen ein Anteil an freiem Jod von etwa 2% entsprechen. Unter der Voraussetzung, dass die Lage des Gleichgewichts bei der von uns verwendeten Stärke wenigstens der Grössenordnung nach die gleiche ist, wie bei der von *Lottermoser* benutzten, ergibt sich für die Konzentration an freiem Jod etwa  $3 \times 10^{-6}$  Mol/L. Das Produkt aus den Konzentrationen an freiem Jod und Thiosulfat ist also dort, wo die Entfärbung der Jodstärke anfängt, unmessbar schnell zu werden, um mehr als zwei Zehnerpotenzen kleiner als bei der direkten Messung der Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat.

Nimmt man vorläufig nur zur Aufstellung einer Überschlagsrechnung an, dass die Reaktion erster Ordnung nach den beiden Komponenten ist, ergibt sich: Die Tatsache, dass sich bei der direkten Messung der Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat kein Zeiteffekt ergab, widerspricht nicht der Annahme, dass bei den oben angeführten Versuchen über die Entfärbung der Jodstärke die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat die Geschwindigkeit bestimmt. Bei den direkten Messungen kann man mit den Konzentrationen nicht soweit herunter gehen, dass man einen Zeiteffekt erhält, weil die Lichtabsorption des Jods (wenigstens in dem Spektralbereich, in dem man mit Sperrschichtzellen messen kann<sup>2)</sup>) zu gering ist. Übrigens beweisen auch die weiter unten (s. Tabelle 4) angeführten Versuche, dass die Jod-Thiosulfat-Reaktion nicht momentan verläuft<sup>3)</sup>.

Die oben wiedergegebenen Messungsergebnisse lassen noch eine sehr auffallende Eigentümlichkeit erkennen: Der bei der ersten Meßstelle erreichte Umsatz ist im Verhältnis zum weiteren Verlauf der Reaktion zu gross<sup>4)</sup>. Dieser Effekt ist umso deutlicher erkennbar, je grösser die Thiosulfat-Konzentration ist. Diese Erscheinung kann keinesfalls durch die früher besprochenen Störungen in der

<sup>1)</sup> *A. Lottermoser*, Z. El. Ch. **27**, 496 (1921); Z. angew. Ch. **34**, 427 (1921); *A. Lottermoser* und *A. Ott*, Koll. Z. **52**, 138 (1930).

<sup>2)</sup> Es ist beabsichtigt, zu versuchen, die direkte Messung mit ultraviolettem Licht und Photozellen durchzuführen. Sollte es gelingen, wäre damit die Möglichkeit gegeben, unter der Voraussetzung der Richtigkeit der von uns in Bezug auf den Reaktionsmechanismus gemachten Annahmen die Lage des Jodstärkegleichgewichts zu berechnen.

<sup>3)</sup> Übrigens hat *E. A. Moelwyn-Hughes* in seinem Buch: *The Kinetics of Reactions in solution*, S. 48, bereits die Vermutung geäußert, dass die Reaktion zwischen Bisulfit und Trijodion keine Momentanreaktion sei.

<sup>4)</sup> Das ist aus einem Konzentrationszeitdiagramm besser zu erkennen, als aus der Tabelle. Solche Diagramme sind in der Diss. wiedergegeben.

Strömung verursacht sein, denn sie tritt bei der Reaktion zwischen  $J'$  und  $JO_3'$  nicht auf und hängt auch, wie weiter unten gezeigt wird, stark von der verwendeten Stärkesorte ab; man kann sie vielmehr nur unter der Annahme verstehen, dass ein Teil des Jods von der Stärke viel schwächer gebunden ist und dass nach Reduktion dieses Teiles des Jods die Gleichgewichtskonzentration, entweder diskontinuierlich oder mindestens relativ rasch, kleiner wird. Da die von uns verwendete Stärke ja sicher kein einheitliches Produkt darstellt, ist ein solches Verhalten nicht überraschend. Wir haben, um zu entscheiden, ob diese Deutung zutrifft, Vergleichsversuche mit 3 Stärkesorten ausgeführt:

- 1) die sonst immer verwendete lösliche Stärke von *Siegfried*,
- 2) lösliche Stärke von *Kahlbaum*,
- 3) lösliche Stärke, die im Laboratorium nach der Vorschrift von *Zulkowski*<sup>1)</sup> hergestellt worden war.

Wie Tabelle 2 zeigt, ist die Entfärbung an der ersten Messstelle bei diesen 3 Stärkesorten sehr verschieden weit vorgeschritten. Dagegen ist der prozentuale Umsatz von der ersten bis zur vierten Meßstelle bei allen ungefähr gleich gross (22%). Dieses Ergebnis bestätigt die oben gegebene Deutung des steilen Abfalls vor der ersten Meßstelle und beweist, dass dieser nichts mit den Strömungsverhältnissen zu tun hat.

Tabelle 2.

1 = *Siegfried*; 2 = *Kahlbaum*; 3 = *Zulkowski*.

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $4,0 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,3 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°; Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $3 \times 10^{-4}$  Mol/L; Zeiteinheit  $1,3 \times 10^{-3}$  sec.

	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
1	1,180	1,090	1,000	0,915
2	0,875	0,810	0,735	0,665
3	0,570	0,530	0,485	0,450

In der ersten Veröffentlichung war auch von der Bildung der Jodstärke gesagt worden, dass sie einen „gut messbaren Zeiteffekt“ zeige. Das erwies sich als ein Irrtum. Bei 25° lässt sich in unserer Apparatur kein Zeiteffekt feststellen, der die Messfehler deutlich überschreitet. Bei 5° tritt ein Zeiteffekt auf, der zwar bestimmt ausserhalb der Messfehler liegt, aber zu klein ist, um weitere Schlüsse zu gestatten: Bei der ersten Meßstelle ist bereits ein Umsatz von 95% erreicht. Da aber das Gleichgewicht nach *Lottermoser* bei sehr geringer Dissoziation der Jodstärke liegt, muss der Zerfall jedenfalls langsamer erfolgen als die Bildung. Wenn also letztere bei 5° in unserer Anordnung noch einen Zeiteffekt aufweist, darf die Ent-

<sup>1)</sup> *K. Zulkowski*, B. 13, 1395 (1880).

färbung bei dieser Temperatur, wenn unsere Deutung des Mechanismus zutrifft, mit wachsender Thiosulfat-Konzentration nicht unmessbar schnell werden, wie bei 25°. Ein Vergleich der bei 5° ausgeführten Entfärbungsmessungen (Tab. 1) mit denen der Tabelle 3 zeigt, dass bei 25° und

$$(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,8 \times 10^{-2}$$

die Entfärbung unmessbar schnell geworden ist, während bei 5° und der doppelten Thiosulfat-Konzentration an der ersten Meßstelle noch eine gut messbare Extinktion vorhanden ist, die bei 25° mit einer etwa viermal kleineren Thiosulfat-Konzentration erreicht wird. Dieser Unterschied kann nicht darauf beruhen, dass bei 5° die Jod-Thiosulfat-Reaktion viermal langsamer verläuft als bei 25°, weil, wie weiter unten gezeigt wird, die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion wesentlich kleiner ist.

Tabelle 3.

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $4,3 \times 10^{-3}$  Mol/L, J<sub>2</sub>  $1,5 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 5,2°. Zeiteinheit  $1,3 \times 10^{-3}$  sec.

Lg B (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '') × 10 <sup>2</sup>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
1,62	0,095	0,045	0,000	0,000
3,30	0,055	0,000	0,000	0,000

Grundsätzlich könnte man auch an die Möglichkeit denken, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Entfärbung eine direkte Reaktion zwischen Jodstärke und Thiosulfat sei. Man stösst aber mit dieser Annahme auf Widersprüche. Betrachtet man nämlich Jodstärke als chemische Verbindung, würde die Tatsache, dass die Entfärbung bei 25° mit steigender Thiosulfat-Konzentration unmessbar schnell wird, bei 5° aber nicht, unter der Voraussetzung, dass die direkte Reaktion zwischen Thiosulfat und Jodstärke geschwindigkeitsbestimmend sei, eine zu grosse Temperaturabhängigkeit ergeben (s. o.) Nimmt man an, dass das Jod an die Stärke durch Adsorption gebunden ist, müsste man den bei 5° für die Bildung beobachteten Zeiteffekt als ein Diffusions-Phänomen ansehen. Man könnte dann wohl nicht umhin, für den Entfärbungsvorgang, wenn seine Geschwindigkeit nicht durch die Reaktion zwischen Thiosulfat und freiem Jod bestimmt wird, ebenfalls die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen. Dafür ist aber die tatsächlich gefundene Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit wieder zu gross. Man kann also wohl die Annahme, dass für die Entfärbung bei 5° eine direkte Reaktion zwischen Thiosulfat und Jodstärke geschwindigkeitsbestimmend sei, ausser Betracht lassen.



Wie oben dargelegt wurde, scheidet der direkte Nachweis für die Annahme, dass die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat nicht momentan verläuft, an der zu geringen Lichtabsorption des Jods. Wir haben deshalb versucht, diesen Nachweis noch auf einem zweiten indirekten Weg zu führen.

Zu diesem Zweck liessen wir eine Lösung von Kaliumtrijodid einerseits, Stärke und Thiosulfat andererseits zusammenströmen. Das Ergebnis ist der Tabelle 4 zu entnehmen, in die auch ein entsprechender Versuch mit Bisulfit (s. u.) aufgenommen ist. Wie man sieht, ist an der ersten Meßstelle das Jod noch nicht völlig reduziert. Wäre aber die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat eine Momentanreaktion, müsste die Lösung an der ersten Meßstelle farblos sein, denn dieser Versuch stellt ja (ähnlich wie bei den Versuchen von *Francis*<sup>1)</sup>) einen „Wettlauf“ zwischen den Reaktionen Jod + Thiosulfat und Jod + Stärke dar, und von letzterer haben wir bewiesen, dass sie bei 5<sup>0</sup> nicht momentan verläuft.

Tabelle 4.  
Temperatur 5,2°, Zeiteinheit  $1,3 \times 10^{-3}$  sec.

St %	Lg A		Lg B		c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
	(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '') × 10 <sup>4</sup>	(HSO <sub>3</sub> ') × 10 <sup>4</sup>	(KJ) × 10 <sup>3</sup>	(J <sub>2</sub> ) × 10 <sup>4</sup>				
0,108	3,03	—	3,87	1,28	0,060	0,050	0,045	0,040
0,104	—	1,45	3,84	1,35	0,235	0,200	0,165	0,150

Eine weitere Möglichkeit, die in Bezug auf den Reaktionsverlauf gemachten Angaben zu prüfen, ergibt die folgende Überlegung. Erhöht man die Konzentration der Stärke, so muss sich das Gleichgewicht  $J_2St \rightleftharpoons J_2 + St$  nach links verschieben, d. h. die Konzentration an freiem Jod zurückgehen und das müsste, wenn der für die Entfärbung geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat ist, eine Verlangsamung der Entfärbung zur Folge haben. Wie Tabelle 5 zeigt, trifft dieser Schluss zu.

Einfluss des Alters der Jodstärke. Bei allen Versuchen, über die nichts anderes bemerkt ist, standen die Lösungen 8 bis 10 Stunden im Thermostaten, bevor die Messungen vorgenommen wurden. Nun ist bekannt, dass eine Lösung von Jodstärke sich im Laufe der Zeit ändert. *Lottermoser* stellte fest, dass das Ende der Jodaufnahme auch nach mehreren Stunden nicht erreicht ist.

<sup>1)</sup> *A. W. Francis*, Am. Soc. **48**, 655 (1925). Dieser Forscher bestimmte das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat einerseits, Bisulfit andererseits, indem er eine Jodlösung mit einer Mischung von Lösungen der beiden Reduktionsmittel mischte und das Verhältnis der Mengen der Reaktionsprodukte ermittelte.

Tabelle 5.

Konzentrationen der Lösung A: KJ  $4,1 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,4 \times 10^{-4}$  Mol/L. Stärke variabel, der ersten Kolonne zu entnehmen. Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $2,7 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°. Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

St %	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
0,020	0,790	0,660	0,530	0,400
0,052	1,000	0,920	0,830	0,750
0,051	0,990	0,920	0,825	0,730
0,102	1,180	1,090	1,000	0,915
0,204	1,230	1,175	1,115	1,060
0,305	1,250	1,200	1,150	1,095

Das ist offenbar nicht so aufzufassen, dass das primäre Gleichgewicht sich so langsam einstellt, da ja nach unseren Versuchen bei 25° ein Zustand, der sich dann nur mehr ganz langsam ändert, bereits nach einigen 1000stel Sekunden erreicht ist. Lottermoser und Ott<sup>1)</sup> haben auch die Auffassung vertreten, dass auf eine rasche Adsorption eine langsame Sorption folgt. Auch wir konnten feststellen, dass die Extinktion unserer Jodstärkelösung mit der Zeit noch zunahm: nach 2 Stunden um 7%, nach 3 Stunden um etwa 10% gegenüber dem in den Bildungsversuchen gemessenen Wert. Allerdings ist das noch kein eindeutiger Beweis für eine weitere Jodaufnahme, da ja der Extinktionskoeffizient der bereits gebildeten Jodstärke mit der Zeit zunehmen könnte.

Wir haben nun einige orientierende Versuche über den Einfluss des „Alters“ der Jodstärke auf die Entfärbungsgeschwindigkeit angestellt. Zunächst wurde eine konzentrierte Kaliumtrijodidlösung erst unmittelbar vor der Messung der Stärkelösung zugesetzt, die bereits lange genug im Thermostaten gestanden hatte. Auf diese Weise konnte man eine nur 10 Minuten alte Jodstärke zur Entfärbung bringen. Diese Jodstärke wird schneller entfärbt, aber der Unterschied ist nicht sehr gross (Tab. 6). Nun wurde eine Anordnung getroffen, die es gestattete, die Kaliumtrijodidlösung unmittelbar vor der Mischkammer sich mit der Stärkelösung mischen zu lassen. Die so gebildete Jodstärke hatte beim Zusammentreffen mit dem Thiosulfat ein Alter von nur 2 Sekunden und wurde (Tab. 6) viel rascher entfärbt: an der ersten Meßstelle sind bei der 14 Stunden alten Jodstärke noch 77%, bei der 10 Minuten alten noch 68%, bei der 2 Sekunden alten 29% vorhanden. Im weiteren Verlauf bis zur 4. Meßstelle ist dann der Unterschied relativ gering.

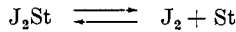
<sup>1)</sup> Koll. Z. 52, 138 (1930).

**Tabelle 6.**

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $4,0 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,4 \times 10^{-4}$  Mol/L,  
Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $2,7 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°, Zeiteinheit  $1,3 \times 10^{-3}$  sec.

Alter	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
14 Std.	1,180	1,090	1,000	0,915
10 Min.	1,045	0,930	0,815	0,720
2 Sek.	0,450	0,335	0,255	0,195
2 Sek.	0,410		0,230	0,180

Durch die Auffindung der Tatsache, dass die „ganz junge“ Jodstärke sich so viel schneller entfärbt, werden verschiedene Fragen aufgeworfen. Im Sinne der oben gegebenen Auffassung des Mechanismus der Entfärbung bedeutet das: bei ganz frischer Jodstärke liegt das Gleichgewicht



weiter rechts und verschiebt sich mit der Zeit allmählich nach links. Nicht etwa: nach 2 Sekunden hat sich das Gleichgewicht nicht völlig eingestellt in dem Sinne, dass nach 2 Sekunden noch mehr freies Jod vorhanden wäre, als dem Gleichgewicht entspricht. Denn abgesehen davon, dass dem die Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit widersprechen, könnte eine solche Auffassung nicht erklären, dass die (gesamte) Blaufärbung bei der frischen Jodstärke rascher verschwindet als bei der alten.

Temperaturabhängigkeit. Es wurden auch Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit angestellt, vgl. Tabelle 7. Da über die Ordnung der Reaktion noch nichts gesagt werden kann, müssten eigentlich die Zeiten für gleichen Umsatz verglichen werden. Da aber unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich (wie eine graphische Darstellung zeigt) eine lineare Beziehung zwischen Zeit und Konzentration ergab, konnte man ebensogut die Umsätze für gleiche Zeiten vergleichen. So ergibt sich als „Temperatur-Koeffizient“ für  $10^0$  1,6. Daraus berechnet sich eine Aktivierungswärme von 8 kcal. In der Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit steckt aber noch diejenige des Jodstärkegleichgewichts, so dass man vorläufig nur sagen kann, dass die Aktivierungswärme kleiner als dieser Betrag ist.

**Tabelle 7.**

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $4,0 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,4 \times 10^{-4}$  Mol/L,  
Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $5,5 \times 10^{-4}$  Mol/L, Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

Temp.	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
25,0	1,065	0,960	0,845	0,740
14,0	1,065	0,995	0,930	0,855
5,6	1,225	1,180	1,140	1,090

Einfluss der Konzentration des Jodions. Es wurden auch Versuche über den Einfluss einer Variation der Jod- und Jodionkonzentration angestellt. Wie zu erwarten, ergab sich, dass die Entfärbungsgeschwindigkeit mit sinkender Jodkonzentration abnimmt. Auf eine Wiedergabe der Daten kann verzichtet werden. Die Konzentration des Jodions hat keinen merklichen Einfluss. Das ist durchaus verständlich: Die Konzentration des Jodions muss so hoch bemessen werden, dass das Jod vor der Mischung mit der Stärkelösung in Lösung bleibt. Nach der Vermischung mit der Stärkelösung sinkt die Konzentration des freien Jods auf einen kleinen Bruchteil, so dass immer in der fertigen Mischung ein grosser Überschuss an Jodion vorhanden ist, dessen weitere Erhöhung keinen Einfluss mehr hat.

Salzwirkung. Es zeigte sich, dass alle Salze die Entfärbung beschleunigen. Ob das ein Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jod und den Reduktionsmitteln oder ein solcher auf das Jodstärkegleichgewicht ist, können erst weitere Versuche aufklären. Bei den in Tabelle 8 zusammengestellten Versuchen war jeweils die Konzentration des Salzes 0,2 Mol/L und  $p_H = 6,7$ .

Tabelle 8.

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,1%, KJ  $3,8 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,3 \times 10^{-4}$  Mol/L.  
Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $3,0 \times 10^{-4}$  Mol/L. Temperatur 25°. Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

Salz	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
$PO_4'''$	0,775	0,655	0,550	0,455
$MgSO_4$	0,570	0,440	0,335	0,260
KCl	0,580	0,470	0,373	0,310
—	1,170	1,085	1,005	0,920

Einfluss des  $p_H$ . Um den Einfluss des  $p_H$  festzustellen, wurden Versuche mit Pufferlösungen ausgeführt. Diese waren 0,045 äquivalentnormal. Vgl. Tabelle 9. Wie man sieht, wird die Entfärbung mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen langsamer. Das erscheint überraschend, besonders da entsprechende Versuche mit Sulfit, beziehungsweise Bisulfit, das entgegengesetzte Verhalten zeigen. (Vgl. Tabelle 10). Im übrigen zeigen diese Versuche, dass Sulfit langsamer entfärbt als Thiosulfat. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der oben angeführten Versuche von *Francis*. Ein quantitativer Vergleich ist nicht möglich, weil *Francis* keine Angaben über die Wasserstoffionenkonzentration seiner Lösungen macht, also diese wahrscheinlich nicht gepuffert hat. Wie man der früher besprochenen Tabelle 4 entnehmen kann, ergibt sich auch dort, dass Jod mit Bisulfit langsamer reagiert als mit Thiosulfat.

**Tabelle 9.**

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,09%, KJ  $3,7 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,3 \times 10^{-4}$  Mol/L.  
Lösung B:  $Na_2S_2O_3$   $3,0 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°. Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

$p_H$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
3,5	1,090	1,015	0,935	0,860
5,5	0,920	0,835	0,750	0,665
6,7	0,915	0,815	0,725	0,640
8,0	0,790	0,695	0,600	0,515
8,0	0,840	0,750	0,650	0,570
KCl 0,05-n.	0,705	0,605	0,500	0,415

**Tabelle 10.**

Konzentrationen der Lösung A: Stärke 0,09%, KJ  $3,7 \times 10^{-3}$  Mol/L,  $J_2$   $1,3 \times 10^{-4}$  Mol/L.  
Lösung B: Bisulfit  $1,5 \times 10^{-4}$  Mol/L, Glycerin  $5,4 \times 10^{-4}$  Mol/L, Temperatur 25°. Zeiteinheit  $1,2 \times 10^{-3}$  sec.

$p_H$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
8,0	1,150	1,105	1,065	1,005
6,7	1,155	1,105	1,045	0,990
5,5	1,100	1,040	0,970	0,900
3,5	1,100	1,030	0,965	0,900

### Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe der Strömungsmethode die Geschwindigkeit der Entfärbung von Jodstärke durch Thiosulfat und Sulfit unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse lassen sich am besten durch die Annahme deuten, dass bei 25° der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Reaktion zwischen freiem Jod und dem Reduktionsmittel ist, während der Zerfall der Jodstärke unmessbar schnell erfolgt (bei 5° ist anscheinend die Zerfallsgeschwindigkeit der Jodstärke von gleicher Grössenordnung wie diejenige der Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat).

Die Geschwindigkeit der Entfärbung der Jodstärke durch Thiosulfat wird durch Neutralsalze erhöht und nimmt mit steigender Wasserstoffionenkonzentration ab; diejenige der Entfärbung von Jodstärke durch Sulfit, beziehungsweise Bisulfit, nimmt mit steigender Wasserstoffionenkonzentration zu und ist geringer als diejenige der Entfärbung durch Thiosulfat.

Die Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit von Jod durch Thiosulfat entspricht einer Aktivierungswärme von etwa 8 kcal.

Die Entfärbungsgeschwindigkeit der Jodstärke hängt von ihrem Alter ab: Sie ist umso grösser, je weniger Zeit seit ihrer Bildung verflossen ist.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Juli 1936.