

# Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.<sup>1</sup>

III.

## Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion

von

**Anton Skrabal.**

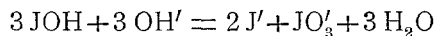
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen  
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

**Inhalt:** Einleitung. Zeitversuche. Die Berechnung des Faktors  $e$ . Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$ . Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypojoditreaktion. Zusammenfassung.

### Einleitung.

In der ersten Arbeit dieser Abhandlungsserie wurde gezeigt, daß der in alkalischer Lösung stattfindende Zerfall der Hypojodite in Jodid und Jodat nach Gleichung



nachstehendem Zeitgesetze gehorcht:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} K[\text{JOH}]^2. \quad (A)$$

Wir wollen dieses Zeitgesetz von nun ab als Zeitgesetz  $A$  bezeichnen. Die analoge Hypobromitreaktion dagegen unter-

---

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319, und 30 (1909), 51.

liegt, wie in der zweiten Abhandlung gefunden wurde, der kinetischen Gleichung

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = \frac{[\text{Br}'] + e[\text{E}]}{[\text{OH}']} K' [\text{BrOH}]^2,$$

worin  $[\text{E}]$  die Elektrolytkonzentration und  $e$  ein konstanter Faktor ist.

Nachdem letztere Gleichung umfassender ist und sich ihr gegenüber das Zeitgesetz  $A$  als ein Grenzfall darstellt, war der Schluß naheliegend, daß auch der Hypojoditzerfall einem Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}'] + e[\text{E}]}{[\text{OH}']} K' [\text{JOH}]^2 \quad (A')$$

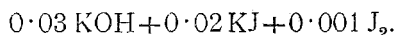
gehört, welches wir als Zeitgesetz  $A'$  bezeichnen wollen. Werden nämlich  $e$  oder  $[\text{E}]$  oder beide derart klein, daß man das Glied  $e[\text{E}]$  gegenüber  $[\text{J}']$  vernachlässigen kann, so geht das Zeitgesetz  $A'$  in das Zeitgesetz  $A$  über. Da der Zerfall der Hypojodite innerhalb sehr weiter Grenzen dem Zeitgesetz  $A$  gehorcht, darf geschlossen werden, daß  $e$  bei der Hypojoditreaktion klein, jedenfalls aber kleiner ist als bei der analogen Hypobromitreaktion. Den Wert von  $e$  für die Hypojoditreaktion festzustellen und die Gleichung  $A'$  auf ihren Gültigkeitsbereich zu prüfen, ist die Aufgabe vorliegender Abhandlung.

### Zeitversuche.

Es war zunächst die Frage zu beantworten, ob Elektrolyte tatsächlich den Zerfall der Hypojodite beschleunigen. Zu diesem Zwecke wurden Zeitversuche in elektrolytarmen und parallel damit in elektrolytreichen Lösungen angestellt. Zur Erzeugung der letzteren wurden Neutralsalze angewandt, welche im Sinne des Zeitgesetzes  $A$  ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit sein sollten. Sämtliche Versuche wurden im Thermostaten bei  $20 \cdot 2^\circ \text{C}$ . ausgeführt. Zur Ermittlung der laufenden Hypojoditkonzentration wurden der Versuchslösung mit Hilfe einer Pipette Proben entnommen und in letzteren die Hypojoditkonzentration durch Zugabe einer gemessenen überschüssigen Menge einer Lösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in  $\text{NaHCO}_3$  und Rückmessung

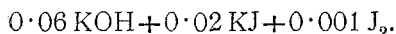
mittels Jodlösung bestimmt. Die Jodlösung wurde fallweise gegen eine genau  $\frac{1}{100}$  normale Thiosulfatlösung eingestellt. Die laufende Konzentration  $c$  wurde in Kubikzentimetern  $\frac{1}{100}$  normaler Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches ausgedrückt. Die am Kopfe eines jeden Versuches stehenden Zahlen geben die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Art dessen Herstellung in Grammformelgewichten pro Liter wieder. Bezüglich der Berechnungen sei auf die vorhergehenden Abhandlungen verwiesen.

## 1. Versuch.



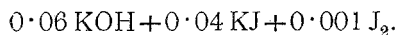
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 23.70 | —          |
| 5          | 19.83 | 16.5       |
| 11         | 14.24 | 18.0       |
| 18         | 9.24  | 21.1       |
| 32         | 5.64  | 21.6       |
| 60         | 3.39  | 19.5       |

## 2. Versuch.



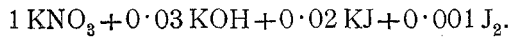
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 24.19 | —          |
| 5          | 22.69 | 5.46       |
| 13         | 17.79 | 9.34       |
| 18         | 13.59 | 9.65       |
| 46         | 8.29  | 10.23      |
| 120        | 4.08  | 10.37      |

## 3. Versuch.



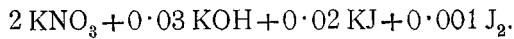
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 23.89 | —          |
| 7          | 19.97 | 11.8       |
| 12         | 14.38 | 16.2       |
| 20         | 9.60  | 17.3       |
| 33         | 6.24  | 17.0       |
| 60         | 3.63  | 19.2       |

## 4. Versuch.



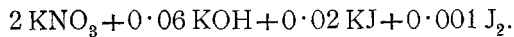
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 22.75 | —          |
| 6          | 17.69 | 21.0       |
| 8          | 13.00 | 25.5.      |
| 13         | 9.03  | 26.0       |
| 22         | 5.93  | 26.3       |
| 45         | 3.38  | 28.3       |

## 5. Versuch.



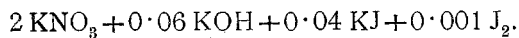
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 22.54 | —          |
| 6          | 17.04 | 23.9       |
| 9          | 12.41 | 24.3       |
| 12         | 8.71  | 28.6       |
| 16         | 6.45  | 25.1       |
| 40         | 3.70  | 28.8       |

## 6. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 23.84 | —          |
| 6          | 20.85 | 10.0       |
| 14         | 15.79 | 11.0       |
| 22         | 11.03 | 12.4       |
| 27         | 7.81  | 13.8       |
| 95         | 3.73  | 14.7       |

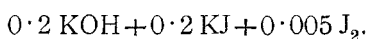
## 7. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 23.03 | —          |
| 6          | 18.56 | 17.5       |
| 14         | 11.75 | 23.3       |
| 10         | 9.39  | 21.4       |
| 17         | 6.80  | 23.8       |
| 51         | 3.62  | 25.3       |

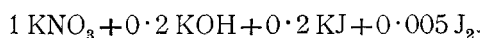
Die Versuche 1 bis 3 bestätigen das Zeitgesetz A. Ein Vergleich dieser Versuche mit den korrespondierenden Versuchen 4 bis 7 lehrt, daß Elektrolyte tatsächlich, wenn auch nur in geringem Maße, beschleunigen. Die Beschleunigung scheint aber der Elektrolytkonzentration nicht einfach proportional zu sein, sondern sich mit wachsendem  $[E]$  einem Grenzwert zu nähern. Das gleiche ergeben die folgenden Versuche.

## 8. Versuch.



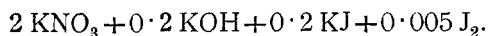
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 89.49 | —          |
| 2          | 65.07 | 21.0       |
| 5          | 35.39 | 25.8       |
| 8          | 19.38 | 29.2       |
| 12         | 12.04 | 26.2       |
| 20         | 7.06  | 29.3       |

## 9. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 86.24 | —          |
| 2          | 59.02 | 26.8       |
| 6          | 28.67 | 29.9       |
| 10         | 15.34 | 30.3       |
| 12         | 9.52  | 33.2       |
| 15         | 6.50  | 32.5       |

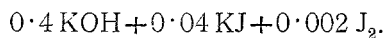
## 10. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 80.77 | —          |
| 2          | 56.11 | 27.2       |
| 5          | 29.69 | 31.3       |
| 6          | 19.33 | 30.5       |
| 12         | 11.39 | 30.1       |
| 18         | 6.72  | 33.9       |

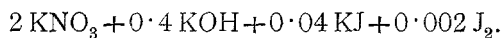
Bei den bisherigen Versuchen war das Verhältnis  $[J'] : [OH']$  und mit ihm die Geschwindigkeit der Jodatbildung relativ groß. Die folgenden Versuche zeigen die Wirkung der Elektrolyte in Reaktionslösungen, in welchen die Jodatbildung zufolge kleiner Werte des Verhältnisses  $[J'] : [OH']$  langsam verläuft. Bei der Feststellung des Hypojoditgehaltes derartiger Lösungen waren einige Vorsichtsmaßregeln geboten, da bei kleinen Werten des Verhältnisses  $[J'] : [OH']$  die Reaktion zwischen arseniger Säure und JOH nicht momentan erfolgt. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ist es notwendig, den Wert von  $[J'] : [OH']$  zu erhöhen. Bei den Versuchen der ersten Abhandlung wurde zu diesem Zwecke so vorgegangen, daß in die mit  $As_2O_3$  versetzte Probelösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Bei den folgenden Versuchen wurde viel zweckmäßiger derart verfahren, daß die Lösung der arsenigen Säure mit Jodkalium und einer reichlichen Menge  $NaHCO_3$  oder  $Na_2HPO_4$  und hernach erst mit dem Reaktionsgemisch versetzt wurde. Die Mengen der angewandten Lösungen von  $NaHCO_3$ , beziehungsweise  $Na_2HPO_4$  wurden so bemessen, daß höchstens die Hälfte dieser Salze durch das Alkali der Probelösung in die gesättigten Salze  $Na_2CO_3$ , beziehungsweise  $Na_3PO_4$  übergeführt werden konnte. In derartigen Lösungen, in welchen die Hydroxylionkonzentration von der ungefähren Größenordnung  $10^{-2}$  ist, verläuft bei entsprechend großer Jodionkonzentration die Reaktion  $JOH + As_2O_3$  hinreichend rasch gegenüber der Reaktion  $JOH \rightarrow JO'_3$ . Zur Kompensation etwaiger in der Methode der Hypojoditbestimmung gelegener Fehler wurde die Bestimmung des wechselseitigen Wirkungswertes zwischen der Arsenigsäurelösung und der Jodlösung in Lösungen vorgenommen, die in bezug auf Hydroxyl- und Jodionkonzentration obigen Lösungen annähernd gleich waren. Zweckmäßig verfährt man so, daß man die Lösung, in welcher die Hypojoditbestimmung eben zu Ende geführt worden ist, mit einer neuerlichen Menge arseniger Säure versetzt und letztere gegen Jodlösung einstellt.

## 11. Versuch.



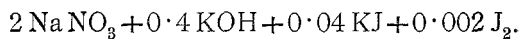
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 45.44 | —          |
| 19         | 41.22 | 2.25       |
| 31         | 29.56 | 3.09       |
| 32         | 22.11 | 3.56       |
| 45         | 16.11 | 3.74       |
| 82         | 10.56 | 3.98       |

## 12. Versuch.



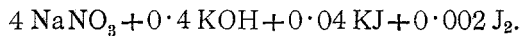
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 47.04 | —          |
| 10         | 42.55 | 2.24       |
| 14         | 35.58 | 3.29       |
| 25         | 25.88 | 4.21       |
| 35         | 19.03 | 3.98       |
| 66         | 12.12 | 4.54       |

## 13. Versuch.



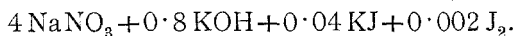
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 46.88 | —          |
| 10         | 41.00 | 3.06       |
| 31         | 25.44 | 4.81       |
| 32         | 17.78 | 5.29       |
| 45         | 12.07 | 5.91       |
| 70         | 8.11  | 5.78       |

## 14. Versuch.



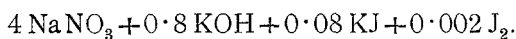
| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 47.33 | —          |
| 10         | 39.79 | 4.00       |
| 20         | 26.99 | 5.96       |
| 23         | 18.47 | 7.43       |
| 30         | 13.04 | 7.52       |
| 45         | 8.80  | 8.21       |

## 15. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 46.65 | —          |
| 11         | 41.65 | 2.34       |
| 24         | 30.70 | 3.57       |
| 24         | 23.56 | 4.12       |
| 43         | 14.88 | 5.76       |
| 63         | 10.47 | 4.49       |

## 16. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 46.29 | —          |
| 8          | 39.98 | 4.26       |
| 20         | 26.78 | 6.16       |
| 20         | 19.52 | 6.94       |
| 25         | 12.73 | 10.93      |
| 60         | 8.45  | 6.63       |

Es ergibt sich, daß die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte bei kleinen Werten des Verhältnisses  $[J'] : [\text{OH}']$  weit merklicher ist als bei großen. Der Faktor  $e$  des Zeitgesetzes  $A'$  ist demnach keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion.  $\text{KNO}_3$  scheint weniger zu beschleunigen als die äquivalente Menge  $\text{NaNO}_3$ , doch liegt der Unterschied nahe den Versuchsfehlern. Ein Vergleich der Versuche 13 und 14 lehrt, daß die Beschleunigung mit der Vergrößerung der Elektrolytkonzentration zunimmt. Ob sie sich wie bei den ersten Versuchen einem Grenzwert nähert, läßt sich nicht ohne weiteres konstatieren. Sollte ein solcher wirklich bestehen, so müßte derselbe bei um so höheren Elektrolytkonzentrationen gelegen sein, je kleiner der Wert des Verhältnisses  $[J'] : [\text{OH}']$  ist.

Die Berechnung des Faktors  $e$ .

Die vorstehenden Messungen haben ergeben, daß der Faktor  $e$  des Zeitgesetzes  $A'$  keine Konstante, sondern



offenbar eine verwickelte Funktion von  $[\text{OH}']$ ,  $[\text{J}']$  und  $[\text{E}]$  ist. Nachdem wir diese Funktion nicht kennen und auch nicht anzunehmen ist, daß ihre Aufdeckung sobald erfolgen wird, wollen wir den folgenden Berechnungen die Annahme zugrunde legen, daß  $e$  in erster Annäherung als konstant gelten könne. Sodann ist eine ähnliche Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$ , wie sie bei der Reaktion der Hypobromite vorgenommen wurde, nur in bezug auf  $[\text{E}]$ , nicht aber in bezug auf  $[\text{J}']$  und  $[\text{OH}']$  durchzuführen, nachdem die Wirkung der Elektrolyte bei der Hypojoditreaktion eine derart geringe ist, daß durch sie, wie ein Vergleich der Versuche 14, 15 und 16 lehrt, die Potenzen von  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  nach Zeitgesetz  $A$  nicht wesentlich beeinflußt werden.

Zur Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$  in bezug auf den Einfluß des Elektrolyts sollen die Versuche 11, 13 und 14 herangezogen werden. Bezeichnet man die Konzentration des Natriumnitrats mit  $N$ , die der übrigen Elektrolyte in Summe mit  $n$ , so wird

$$[\text{E}] = n + N$$

und

$$k_2 = \frac{K' \{[\text{J}'] + en\}}{[\text{OH}']} + \frac{K' e N}{[\text{OH}']}$$

oder

$$k_2 = A + B.$$

Läßt man  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  und  $n$  konstant, so ergibt sich, daß  $k_2$  gleich sein muß einem konstanten Gliede  $A$  und einem der Natriumnitratkonzentration proportionalen Gliede  $B$ . Setzen wir für  $A$  den »Integrationsmittelwert«<sup>1</sup> von  $k_2$  des Versuches 11

<sup>1</sup> Da die  $k_2$ -Werte unserer Versuche nur annähernd konstant sind und die Resultate unserer Berechnungen von dem gewählten Mittelwert stark beeinflußt werden, erfordert die Wahl des  $k_2$ -Wertes einige Überlegung. Wie in den vorhergehenden Abhandlungen dargetan wurde, zeigt die Reaktion der Hypohalogenite eine deutliche Anfangsbeschleunigung und eine Endverzögerung. Die  $k_2$ -Werte müssen daher durch ein Maximum gehen und der »Maximalwert« von  $k_2$ , der genauer durch graphische Interpolation zu bestimmen wäre, muß dem »wahren  $k_2$ -Werte« am nächsten liegen. Wenn aber der Maximalwert außerhalb des beobachteten Zeit-Konzentrationsintervalles fällt, in welchem Fall extrapoliert werden müßte, oder wenn der beobachtete Maximalwert mit Versuchsfehlern behaftet ist, auf welche aus einem unregelmäßigen Gange der

( $10^4 k_2 = 3 \cdot 63$ ), so berechnet sich aus Versuch 13 ( $10^4 k_2 = 5 \cdot 42$ ) der Wert von  $k_2$  des Versuches 14 zu  $10^4 k_2 = 7 \cdot 21$ , während  $10^4 k_2 = 7 \cdot 23$  gefunden wurde.

Bei den Versuchen 1, 4 und 5, beziehungsweise 8, 9 und 10 würde natürlich diese Probe auf die Stichhaltigkeit der Zeitgleichung  $A'$  vollkommen versagen, nachdem sich dort ergeben hat, daß die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte mit zunehmender Elektrolytkonzentration sich einem Grenzwert nähert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Vorgang der Jodatbildung bei großem  $[J']$ , kleinem  $[\text{OH}']$  und geringer Elektrolytkonzentration am besten durch das Zeitgesetz  $A$ , bei kleinem  $[J']$ , großem  $[\text{OH}']$  und großer Elektrolytkonzentration besser durch das Zeitgesetz  $A'$  beschrieben ist.

Aus zwei Versuchen mit gleichem  $[J']$  und  $[\text{OH}']$  und verschiedener Elektrolytkonzentration  $[E]$  und  $[E]'$  läßt sich nun der Wert von  $e$  ermitteln. Dividiert man die beiden Gleichungen

$$k_2 = \frac{K' \{ [J'] + e[E] \}}{[\text{OH}']}$$

$$k_2' = \frac{K' \{ [J'] + e[E]' \}}{[\text{OH}']},$$

Konstanten zu schließen ist, so ist es ratsamer, für  $k_2$  einen geeigneten Mittelwert zu wählen. Aus den beobachteten  $k_2$ -Werten ein Mittel zu ziehen, hat deshalb keine gute Berechtigung, weil die einzelnen beobachteten  $k_2$  nicht gleichwertig sind. Es wurde daher vorgezogen, als Mittelwert den über das ganze beobachtete Zeit-Konzentrationsintervall integrierten  $k_2$ -Wert, der hier als »Integrationsmittelwert« bezeichnet wird, anzusetzen. Diese Art der Berechnung setzt allerdings voraus, daß die Reaktionen der zu vergleichenden Versuche zum ungefähr gleichen Bruchteil ablaufen gelassen wurden. Leider ist die Genauigkeit des Integrationsmittelwertes von der Genauigkeit des letzten, über ein großes Zeitintervall bestimmten  $k_2$ -Wertes stark abhängig. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß man bei Berechnungen, welchen das Ergebnis zweier oder mehrerer Versuche zugrunde liegt, sich nur des einen (Maximalwertes) oder nur des anderen Wertes (Integrationsmittelwertes) bedienen darf. Zeigen die beobachteten  $k_2$ -Werte keinen ausgesprochenen Gang und gute Konstanz, so ist es natürlich auch zulässig, den Berechnungen den arithmetischen Mittelwert der einzelnen  $k_2$  zugrunde zu legen. Bei wahrnehmbarer Anfangsbeschleunigung liegt der »Integrationsmittelwert« zwischen dem »Maximalwert« und dem arithmetischen Mittel der beobachteten  $k_2$ -Werte.

so erhält man

$$\frac{k_2}{k_2'} = \frac{[J'] + e[E]}{[J'] + e[E]'}$$

und daraus

$$e = \frac{(k_2' - k_2)[J']}{k_2[E]' - k_2'[E]}.$$

Setzen wir für die Konzentration 1 eines binären Elektrolyten  $[E] = 1$ , so berechnen sich aus den drei Versuchen 11, 13 und 14 für  $e$  nachstehende Beträge:

| Versuch   | $10^4 k_2$ | $10^4 k_2'$ | $[J']$ | $[E]$ | $[E]'$ | $e$    |
|-----------|------------|-------------|--------|-------|--------|--------|
| 11 und 13 | 3·63       | 5·42        | 0·04   | 0·444 | 2·444  | 0·0113 |
| 11 und 14 | 3·63       | 7·23        | 0·04   | 0·444 | 4·444  | 0·0112 |
| 13 und 14 | 5·42       | 7·23        | 0·04   | 2·444 | 4·444  | 0·0113 |

Als Mittelwert von  $e$  ergibt sich in guter Übereinstimmung  $e = 0·0113$ . Man kann daher sagen, daß die Jodide die Hypojoditreaktion ungefähr 100mal mehr beschleunigen als äquivalente Mengen eines anderen binären Elektrolyten.

### Prüfung des Zeitgesetzes $A'$ .

Nachdem im vorhergehenden die Bedingungen erkannt wurden, unter welchen die Reaktion des Hypojoditzerfalles mehr dem einen oder mehr dem anderen Zeitgesetze folgt, soll nunmehr festgestellt werden, welches der beiden Zeitgesetze den Vorgang der Jodatbildung in seiner Gesamtheit besser wiedergibt. Die Prüfung soll zunächst an dem Versuchsmaterial der vorliegenden Abhandlung erfolgen (siehe Tabelle 1).

Aus den Zeitgesetzen  $A$  und  $A'$  berechnen sich für  $K$  beziehungsweise  $K'$  folgende Ausdrücke:

$$K = \frac{k_2[\text{OH}']}{[J']}$$

$$K' = \frac{k_2[\text{OH}']}{[J'] + 0·0113[E]}.$$

Die in der letzten Horizontalreihe angeführten Zahlen geben das Vielfache an, um welches die einzelnen Größen

Tabelle 1.

| Versuch | [OH'] | [J'] | $\frac{[\text{OH}']}{[\text{J}]}$ | [Nitrat] | [E]  | $10^4 k_2$ | $10^4 K$ | $10^4 K'$ |
|---------|-------|------|-----------------------------------|----------|------|------------|----------|-----------|
| 1       | 0·03  | 0·02 | 1·5                               | —        | 0·05 | 21·6       | 32·4     | 31·5*     |
| 2       | 0·06  | 0·02 | 3                                 | —        | 0·08 | 10·4       | 31·2     | 30·0*     |
| 3       | 0·06  | 0·04 | 1·5                               | —        | 0·1  | 19·2       | 28·2     | 28·0*     |
| 4       | 0·03  | 0·02 | 1·5                               | 1        | 1·05 | 28·3       | 42·5     | 26·7      |
| 5       | 0·03  | 0·02 | 1·5                               | 2        | 2·05 | 28·8       | 43·2     | 20·0      |
| 6       | 0·06  | 0·02 | 3                                 | 2        | 2·08 | 14·7       | 44·1     | 20·8      |
| 7       | 0·06  | 0·04 | 1·5                               | 2        | 2·1  | 25·3       | 38·0     | 23·9      |
| 8       | 0·2   | 0·2  | 1                                 | —        | 0·4  | 29·3       | 29·3     | 28·6*     |
| 9       | 0·2   | 0·2  | 1                                 | 1        | 1·4  | 33·2       | 33·2     | 30·8      |
| 10      | 0·2   | 0·2  | 1                                 | 2        | 2·4  | 33·9       | 33·9     | 30·0      |
| 11      | 0·4   | 0·04 | 10                                | —        | 0·44 | 3·98       | 39·8     | 35·4*     |
| 12      | 0·4   | 0·04 | 10                                | 2        | 2·44 | 4·54       | 45·4     | 26·9      |
| 13      | 0·4   | 0·04 | 10                                | 2        | 2·44 | 5·91       | 59·1     | 35·0      |
| 14      | 0·4   | 0·04 | 10                                | 4        | 4·44 | 8·21       | 82·1     | 36·4      |
| 15      | 0·8   | 0·04 | 20                                | 4        | 4·84 | 5·76       | 115·2    | 48·7      |
| 16      | 0·8   | 0·08 | 10                                | 4        | 4·88 | 10·93      | 109·3    | 64·8      |
|         | 27    | 10   | 20                                | —        | 98   | 8·5        | 4·1      | 3·24      |

Tabelle 2.

| Versuch der<br>Abhandlung I | [OH'] | [J']   | $\frac{[\text{OH}']}{[\text{J}]}$ | [E]  | $10^3 k_2$ | $10^3 K$ | $10^3 K'$ |
|-----------------------------|-------|--------|-----------------------------------|------|------------|----------|-----------|
| 1                           | 0·5   | 0·4    | 1·25                              | 0·91 | 3·25       | 4·1      | 4·0       |
| 2                           | 0·5   | 0·2    | 2·5                               | 0·71 | 1·76       | 4·4      | 4·2       |
| 3                           | 0·25  | 0·1    | 2·5                               | 0·36 | 1·80       | 4·5      | 4·3       |
| 4                           | 0·5   | 0·1    | 5                                 | 0·61 | 0·868      | 4·3      | 4·1       |
| 5                           | 1     | 0·2    | 5                                 | 1·21 | 0·919      | 4·6      | 4·3       |
| 6                           | 1     | 0·1    | 10                                | 1·11 | 0·527      | 5·3      | 4·7       |
| 8 und 9                     | 0·1   | 0·0072 | 14                                | 0·11 | 0·468      | 6·5      | 5·5       |
| 10                          | 0·2   | 0·0072 | 28                                | 0·21 | 0·279      | 7·8      | 5·8       |
| 11 und 12                   | 0·5   | 0·0072 | 70                                | 0·51 | 0·164      | 11·4     | 6·3       |
| 13 und 14                   | 1     | 0·0072 | 139                               | 1·01 | 0·152      | 21·2     | 8·1       |
| 15                          | 2     | 0·0072 | 278                               | 2·01 | 0·088      | 24·4     | 5·9       |
|                             | 20    | 60     | 222                               | 18   | 37         | 6        | 2         |

variieren. Es ergibt sich, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine etwas bessere ist als die der  $K$ -Werte.

Da im vorhergehenden gefunden wurde, daß das Zeitgesetz  $A'$  vornehmlich bei großer Laugenkonzentration Gültigkeit besitzt, stand zu erwarten, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine noch bessere ist, wenn die Konzentration des Alkalihydroxids die Konzentration der übrigen Elektrolyte überwiegt. An dem Versuchsmaterial der ersten Abhandlung läßt sich dies dartun (siehe Tabelle 2).

In der Tat geht aus Tabelle 2 hervor, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine sehr gute und jedenfalls weit bessere als die der  $K$ -Werte ist. Während sich letztere um das Sechsfache ändern, ändern sich die  $K'$ -Werte nur um das Zweifache.

Nach dem experimentellen Ergebnis verläuft die Hypojoditreaktion bei entsprechend kleinen Werten von  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$  vornehmlich nach dem Zeitgesetz  $A$ , weshalb unter diesen Verhältnissen die Berechnung der  $K'$ -Werte eigentlich keine Berechtigung besitzt. Da aber bei großer Jodionkonzentration der Wert von  $e[\text{E}]$  gegenüber dem Werte von  $[\text{J}']$  sehr klein wird, so folgt hieraus, daß unter den erwähnten Bedingungen die Werte von  $K$  und  $K'$  praktisch nur wenig voneinander abweichen werden, was aus Tabelle 2 genügend deutlich hervorgeht. Man kann daher sagen, daß der Vorgang der Jodatbildung in Hypojoditlaugen in seiner Gesamtheit, d. h. innerhalb weiter Grenzen von  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ , durch das Zeitgesetz  $A'$  viel besser wiedergegeben wird als durch das Zeitgesetz  $A$ . Erwägt man, daß sich der Wert von  $K'$  nur bis auf das Zweifache ändert, wenn das Verhältnis  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ , von welchem die Geschwindigkeit des Hypojoditzerfalles wesentlich abhängt, auf das 222fache des ursprünglichen Wertes ansteigt, so wird man zugeben müssen, daß sich die Geschwindigkeit der Jodatbildung in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und Jodkalium bereiteten Bleichlaugen auf Grund des Zeitgesetzes  $A'$  sehr genau vorausberechnen läßt. Die Formel

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}'] + 0.01[\text{E}]}{[\text{OH}']} K' [\text{JOH}]^2$$

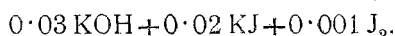
findet also eine sehr weit gehende experimentelle Bestätigung.

Die Ursache der geringfügigen Abweichung des tatsächlichen Verlaufes vom Zeitgesetze  $A'$  ist nicht etwa in der Ungenauigkeit des ermittelten Wertes von  $e$ , sondern darin gelegen, daß die Größe  $e$  nur annähernd konstant, in Wirklichkeit aber eine Funktion von  $[E]$ ,  $[OH']$  und  $[J']$  ist. Da die  $K'$ -Werte mit wachsendem  $[OH']$  merklich zunehmen, darf geschlossen werden, daß  $e$  bei großen Werten des Verhältnisses  $[OH']:[J']$  wesentlich größer als 0·01 ist.

### Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypojoditreaktion.

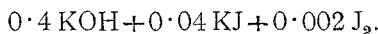
Der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion ist bisher noch nicht bestimmt worden. Aus den Versuchen von E. L. C. Forster<sup>1</sup> läßt sich ungefähr schließen, daß derselbe ein normaler ist (zirka 2 pro 10° C.). Zur genauen Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurden die beiden folgenden Versuche bei 29·90° C. angestellt.

#### 17. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 23·62 | —          |
| 2          | 20·82 | 28·4       |
| 5          | 15·44 | 33·5       |
| 6          | 11·39 | 38·7       |
| 13         | 7·09  | 41·3       |
| 17         | 4·68  | 42·7       |
| 20         | 3·26  | 46·5       |

#### 18. Versuch.



| $\Delta t$ | $c$   | $10^4 k_2$ |
|------------|-------|------------|
| —          | 48·07 | —          |
| 8          | 42·31 | 3·54       |
| 10         | 33·93 | 5·84       |
| 16         | 24·44 | 7·15       |
| 30         | 16·10 | 7·07       |
| 38         | 10·87 | 7·86       |
| 76         | 6·67  | 7·62       |

<sup>1</sup> Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 640.

Die Versuche sind die korrespondierenden zu den bei  $20 \cdot 20^\circ \text{C}$ . ausgeführten Versuchen 1 und 11. Aus den Integrationsmittelwerten von 1 und 17 ( $20 \cdot 1$  und  $42 \cdot 0$ ) ermittelt sich  $\tau$  zu  $2 \cdot 14$ . Aus den Integrationsmittelwerten von 11 und 18 ( $3 \cdot 63$  und  $7 \cdot 26$ ) berechnet sich  $\tau$  zu  $2 \cdot 04$ . Als Mittelwert haben wir demnach:

$$\tau = 2 \cdot 1.$$

Der Temperaturkoeffizient liegt also hart an der unteren Grenze des für Dunkelreaktionen bei Zimmertemperatur normalen, welcher nach der »R. G. T.-Regel« von van't Hoff zwischen 2 und 3 liegen soll.<sup>1</sup>

Nachdem nunmehr das Zeitgesetz  $A'$  auf seinen Gültigkeitsbereich geprüft und der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion ermittelt worden ist, soll auch der numerische Wert der Konstante  $K'$  berechnet werden. Um den Fehler des nach der Formel

$$K' = \frac{k_2 [\text{OH}']}{[J'] + e[E]}$$

berechneten  $K'$ -Wertes, welcher Fehler in der Inkonstanz von  $e$  seine Quelle hat, klein zu gestalten, sollen dem Mittelwert von  $K'$  nur jene Versuche zugrunde gelegt werden, bei denen  $[E]$  und somit auch  $e[E]$  klein gegenüber  $[J']$  gewählt wurde. In der Tabelle 1 sind dies die mit einem Sternchen (\*) bezeichneten Versuche, aus welchen sich im Mittel ergibt

$$10^4 K' = 30 \cdot 7.$$

Rechnet man diesen Wert auf absolute Einheiten (Zeit in Minuten und Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter) um, so ist zu berücksichtigen, daß sowohl  $K'$  als auch  $k_2$  von der Dimension

$$\frac{1}{\text{Zeit} \times \text{Konzentration}}$$

sind, daß sich also die numerischen Werte von  $k_2$  und  $K'$  von der Wahl der Einheiten der Konzentration und der Zeit als

<sup>1</sup> Vgl. auch M. Trautz und K. T. Volkmann, Zeitschr. physik. Chem., 64 (1908), 53, und M. Trautz, *ibid.*, 66 (1909), 496.

abhängig erweisen. Obigem  $K'$ -Werte liegen Kubikzentimeter  $1/100$  normaler Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  der Probe als Konzentration zugrunde. Erwägt man, daß ein  $\text{J}_2$  oder  $2\text{J}$  einem  $\text{JOH}$  äquivalent sind, so wäre bei absoluten Einheiten der Konzentration letztere in Kubikzentimetern 2 normaler Jodlösung pro  $1 \text{ cm}^3$  der Probelösung anzugeben. Die absolute Einheit ist daher 20000mal so groß als die gewählte. Man hat also

$$K'_{\text{neu}} = K'_{\text{alt}} \times 20000$$

oder

$$K'_{\text{neu}} = 61 \cdot 4.$$

Für  $20 \cdot 2^\circ \text{ C.}$  gilt daher der Ausdruck:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 61 \cdot 4 \frac{[\text{J}] + 0 \cdot 01[\text{E}]}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Um den Temperaturkoeffizienten mit einzubeziehen, wollen wir letzteren zweckmäßiger auf eine Temperaturerhöhung um  $1^\circ \text{ C.}$  basieren. Aus

$$\frac{k_1}{k_2} = \tau_{10}^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \tau_1^{t_1 - t_2}$$

berechnet sich dann

$$\alpha = \log \tau_1 = \frac{1}{10} \log \tau_{10} = 0 \cdot 03222,$$

die sogenannte »logarithmische Temperaturkonstante«. Bezeichnen wir mit  $T$  die absolute Temperatur, so gilt, nachdem  $\alpha$  und  $\tau_{10}$  nur innerhalb enger Grenzen als von der Temperatur unabhängig hingestellt werden können, für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen die Zeitgleichung:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 2 \cdot 2 \times 10^{-8} \times 10^{0 \cdot 0322 T} \frac{\{[\text{J}] + 0 \cdot 01[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Die Konstante  $2 \cdot 2 \times 10^{-8}$  dieser Gleichung wurde stillschweigend unter der Voraussetzung abgeleitet, daß unter  $[\text{J}]$  und  $[\text{OH}']$  die Gesamtkonzentration des Jodides und Alkalis



und unter  $[E]$  die Summe der Konzentrationen der gelösten Salze zu verstehen ist. Eine in einer späteren Abhandlung zu erwähnende Erscheinung spricht nun dafür, daß nur Salze (Elektrolyte) und nicht auch Nichtelektrolyte den Zerfall der Hypohalogenite beschleunigen. Für  $[E]$  wäre dann sachgemäßer nicht die Salzkonzentration, sondern die Konzentration des dissoziierten Anteiles der Salze einzusetzen. Bezüglich der Wirkung der Jodide und des Alkalis ist es selbstverständlich, daß Jodion und Hydroxylion die wirksamen Bestandteile dieser Stoffe sind. Wenn man dann in erster Annäherung den Dissoziationsgrad  $\alpha$  von KJ, KOH und der anderen fallweise angewandten Elektrolyte ( $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ ) als gleich annimmt und sachgemäß für  $[J']$ ,  $[\text{OH}']$  und  $[E]$  die Ausdrücke  $\alpha[\text{KJ}]$ ,  $\alpha[\text{KOH}]$  und  $\alpha[E]$  in obige Gleichung einsetzt, so hebt sich  $\alpha$  wieder heraus. Der numerische Wert der Geschwindigkeitskonstante erleidet daher keine wesentliche Änderung, wenn man obiges Zeitgesetz auf Ionenkonzentrationen bezieht. Die Konzentration  $[E]$  wäre dann als 1 zu bezeichnen, wenn die Summe der Konzentrationen der Kationen gleich der der Anionen, gleich 1 ist.

Bei der Berechnung des numerischen Wertes von  $K'$  wurden die Versuche der vorliegenden und nicht der der ersten Abhandlung herangezogen, und zwar deshalb, weil der Titer der bei den letzteren Versuchen angewandten Jodlösung nur annähernd bekannt war. Dagegen ist zu verlangen, daß der aus Tabelle 2 (Versuche der Abhandlung 1) mit dem aus Tabelle 1 sich berechnenden  $K'$ -Wert der Größenordnung nach übereinstimmt, was in der Tat auch zutrifft.

### Zusammenfassung.

Zur Ergänzung der in der ersten Abhandlung dieser Serie bezüglich der Kinetik des Zerfalles der Hypojodite in Jodlaugen gewonnenen Resultate wurde der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit dieses Zerfalles kinetisch untersucht. Die Versuche ergaben, daß Elektrolyte die Reaktion beschleunigen. Die Beschleunigung ist jedoch eine weit geringere als bei der analogen Hypobromitreaktion. Sie ist ferner keine einfache

Funktion der Elektrolytkonzentration  $[E]$ , sondern eine komplizierte Funktion von  $[J']$ ,  $[OH']$  und  $[E]$ .

Bei großer Jodion- und kleiner Hydroxylionkonzentration wird die Reaktion am besten durch das Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[J']}{[\text{OH}']} K[\text{JOH}]^2 \quad (A)$$

wiedergegeben.

Bei kleiner Jodion- und großer Hydroxylionkonzentration wird der Zerfall der Hypojodite besser durch das Zeitgesetz

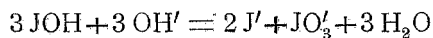
$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[J'] + e[E]}{[\text{OH}']} K'[\text{JOH}]^2 \quad (A')$$

beschrieben.  $e$  ist nur annähernd konstant und von der Größenordnung 0·01.

In seiner Gesamtheit, d. h. unter stark wechselnden Versuchsbedingungen, wird der Vorgang durch das Zeitgesetz  $A'$  besser als durch das Zeitgesetz  $A$  dargestellt.

Der Temperaturkoeffizient (pro 10° C.) der Hypojoditreaktion wurde zu 2·1 ermittelt.

Wird die Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeit in Minuten und die Temperatur  $T$  in Graden absolut ausgedrückt, so gilt für die Geschwindigkeit der Jodatbildung nach Gleichung



bei den in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 2 \cdot 2 \times 10^{-8} \times 10^{0 \cdot 0322 T} \frac{\{[J'] + 0 \cdot 01[E]\}}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Nach dieser Formel läßt sich die Geschwindigkeit der Jodatbildung in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und Jodkalium bereiteten Hypojoditlaugen für den ganzen zugänglichen Konzentrationsbereich sehr genau vorausberechnen.