

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.

V.

Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod und Hydroxylion

von

Anton Skrabal.

(Mit 1 Textfigur.)

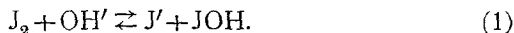
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

Inhalt: Einleitung. Der Einfluß von Jod- und Hydroxylion. Der Einfluß der Elektrolyte. Der Einfluß der Temperatur. Das Zeitgesetz *B*. Mechanismus zum Zeitgesetz *B*. Das Zeitgesetz *C*. Mechanismus zum Zeitgesetz *C*. Das Jod-Jodatgleichgewicht. Das Jod-Hypoioditgleichgewicht. Reguliergesetz und Reaktionsstufenregel. Zusammenfassung.

Einleitung.

Wie in allen »Halogenbleichlaugen« stellt sich auch in Lösungen, die Jod und Hydroxylion enthalten, mit relativ großer Geschwindigkeit ein Gleichgewicht ein, dem aus Analogiegründen² folgendes Formelbild gegeben werden muß:

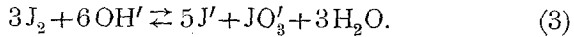
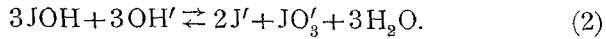


Dieses Gleichgewicht, das künftighin als »Jod-Hypoioditgleichgewicht« bezeichnet werden wird, ist zeitlich

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167 und 185.

² Die Formel der »unterjodigen Säure« ist noch nicht ermittelt worden.

unbeständig, denn weder J_2 noch JOH kann neben Hydroxylion bestehen, ohne der Umwandlung in Jodat zu unterliegen:



Im Gegensatz zu dem raschen Vorgang (1) verlaufen die Reaktionen (2) und (3) mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. In entsprechend stark alkalischen Lösungen ist die Jodatbildung nach (2) und (3) eine praktisch vollständige. Bei geringer Hydroxylionkonzentration führen die beiden Reaktionen zu einem meßbaren Gleichgewichte. Die Konstante des »Jod-Jodatgleichgewichtes« ist von G. V. Sammet,¹ die des »Jod-Hypoioditgleichgewichtes« vor kurzem von W. C. Bray² ermittelt worden. Aus den beiden Werten läßt sich die Konstante des »Hypoiodit-Jodatgleichgewichtes« berechnen. Für die Temperatur von 25° gelten folgende Werte:

$$\frac{[\text{J}_2][\text{OH}']}{[\text{J}'][\text{JOH}]} = 1.7 \times 10^{-2},$$

$$\frac{[\text{J}_2]^3[\text{OH}']^6}{[\text{J}']^5[\text{JO}'_3]} = 3.6 \times 10^{-38},$$

$$\frac{[\text{JOH}]^3[\text{OH}']^3}{[\text{J}']^2[\text{JO}'_3]} = \frac{3.6 \times 10^{-38}}{(1.7 \times 10^{-2})^3} = 7.3 \times 10^{-33}.$$

In den Jodlaugen sind Jod und Hypoiodit in bezug auf Oxydationsvermögen dem Jodat sowohl energetisch (Oxydationspotential) als auch kinetisch (Oxydationsgeschwindigkeit) überlegen und mit der Umwandlung nach Gleichung (2) und (3) erfahren die Jodlaugen eine stete Abnahme ihres »Bleichvermögens«. Die Mehrzahl der Reduktionsmittel vermag von Jod und Hypoiodit, nicht aber von Jodat oxydiert zu werden. Der Ablauf des Bruttovorganges

Bleichsauerstoff (Jod + Hypoiodit) \rightarrow Jodatsauerstoff

¹ Zeitschr. physik. Chemie, 53 (1905), 641; vgl. auch R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektrochem., 11 (1905), 293.

² Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

bedingt also eine Verminderung des Gehaltes an bleichendem Sauerstoff oder die Abnahme des »Penot-Titers«.¹

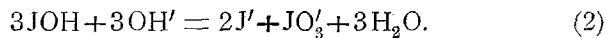
¹ Den Gehalt der Bleichlaugen an Bleichsauerstoff bestimmt man heute fast ausschließlich nach der sogenannten Penot'schen Arsenigsäuremethode. Letztere besitzt eine wenig bekannte und nicht uninteressante Entwicklungsgeschichte, die hier in Kürze wiedergegeben werden soll.

Das älteste Verfahren zur Bestimmung des Bleichvermögens von Chlorkalk und Chlorwasser nahm von der Wertbestimmung des Indigos mittels Chlor, die von Berthollet vorgeschlagen und 1795 von Descroizilles in die Praxis eingeführt worden ist, seinen Ausgang [vgl. F. Penny, *Dingl. polytechn. Journ.*, 128 (1853), 208]. Nach H. Schwarz, *Maßanalyse*, 2. Aufl. (Braunschweig 1853), p. 41, soll Welter als Erster die stark saure Lösung des Indigos als Maßflüssigkeit gegenüber Chlorkalklösungen angewandt haben, ein Verfahren, das von J. L. Gay-Lussac, *Annales de chim. et phys.*, 26 (1824), 162, eingehend studiert worden ist. Später hat Gay-Lussac [*Ann. de chim. et phys.*, 60 (1835), 225, und *Lieb. Ann. Pharm.*, 18 (1836), 18] die Methode dahin modifiziert, daß er zu einer salzsauren Lösung von arseniger Säure bekannten Gehaltes so viel der zu untersuchenden Chlorkalklösung hinzufließen ließ, bis die als Indikator angewandte Indigolösung eben entfärbt war. Dieses Verfahren wurde von Penot [*Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, 24 (1852), 246; *Dingl. polytechn. Journ.*, 127 (1853), 134] durch Einführung der alkalischen (Na_2CO_3)-Lösung der arsenigen Säure wesentlich verbessert. Penot titriert die Lösung des Chlorkalks so lange mit arseniger Säure, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung auf »jodiertem Stärkepapier«, das in anderer Art von Houton-Labillardière zu demselben Zwecke angewandt worden ist, keine Bläuung mehr erzeugt. In Hinblick auf die Bedeutung, die eine gute Methode für den Handel mit Chlorkalk besitzt, ist das Penot'sche Verfahren alsbald nachgeprüft und auf seine Verlässlichkeit untersucht worden [vgl. Vedlès, *Bull. soc. ind. Mulhouse*, 24 (1852), 250; L. Müller, *Dingl. polytechn. Journ.*, 129 (1853), 286]. Es hat diese Prüfung glänzend bestanden. F. Mohr [*Lieb. Ann. Chem.*, 93 (1855), 69] hat schließlich der Penot'schen Methode jene Ausführungsform gegeben, in welcher sie heute noch angewandt wird. Nach Mohr wird die Lösung von Chlorkalk, Chlorwasser oder Bleichlauge mit einem Überschuß an arseniger Säure versetzt, nachher Stärkekleister hinzugefügt und mit Jodlösung bis zur Blaufärbung zu Ende titriert.

Die Penot-Mohr'sche Methode fußt also auf zwei Reaktionen: auf der Reduktion des Bleichsauerstoffes durch arsenige Säure und auf der Oxydation der überschüssigen arsenigen Säure durch Jod. Ersterer Vorgang verläuft in Chlorwasser und Chlorkalklösungen ganz glatt, in stark alkalischen Bleichlaugen ist es hingegen, wie in den vorhergehenden Mitteilungen erwähnt worden ist, zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit notwendig, die Bleichlaugen nach Zugabe von arseniger Säure einerseits mit Jodkalium

Die Bleichlaugen präsentieren sich daher, sowohl was die Gleichgewichtsverhältnisse, als auch die in ihnen sich abspielenden zeitlichen Vorgänge anbelangt, als sehr komplizierte Gebilde, ein Umstand, mit welchem unsere mangelhaften Kenntnisse über die Natur der Bleichlaugen und Bleichstoffe (Chloralkali) in Zusammenhang gebracht werden müssen. Um das Bleichlaugenproblem zu lösen, empfiehlt sich ein schrittweises Vordringen und Zerlegen des Problems in eine Reihe von Einzelfragen, ein Plan, welcher vorliegender Abhandlungsserie zugrunde gelegt worden ist.

Eine Teilung der Aufgabe läßt sich auf folgende Art bewerkstelligen. Wählt man in den Jodbleichlaugen die Konzentration von Jodion klein und die von Hydroxylion entsprechend groß, so wird das Gleichgewicht (1) rechtsseitig und als Bruttovorgang verläuft dann lediglich die Reaktion



Wie in den vorhergehenden Arbeiten gezeigt wurde, gehorcht diese Reaktion dem Zeitgesetze

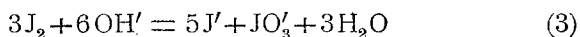
$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} K_a [\text{JOH}]^2. \quad (A)$$

Elektrolyte beschleunigen den Vorgang nach der empirischen Formel

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

und andererseits mit solchen Stoffen zu versetzen, die die Alkalinität der Lösung verringern. Der zweite Vorgang, die Titration von arseniger Säure mit Jod ist u. a. von W. A. Puckner [Chem. Zentralbl., 1905, I, 1186] und namentlich von E. W. Washburn [Amer. Chem. Soc. Journ., 30 (1908), 31] kritisch studiert worden. Es hat sich auch hier ergeben, daß bei genauen Analysen die Konzentration von Jodion entsprechend groß und die von Hydroxylion entsprechend klein gewählt werden muß. Als geeignetste Alkalinität wurde die der »neutralen« Lösungen befunden; $[\text{OH}']$ und $[\text{H}']$ sollen also von der Größenordnung 10^{-7} sein. Derartige Lösungen liefern $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ und Borax + Borsäure.

Wählt man hingegen die Konzentration von Jodion groß und die von Hydroxylion klein, so wird das Gleichgewicht (1) linksseitig und als Bruttovorgang geht die Reaktion



vor sich. Derartige Reaktionsgemische werden offenbar erhalten, wenn man zu einer Alkalilauge einen größeren Überschuß an Jod oder Jodjodkalium setzt. Die Jodatbildung in solchen Jodlaugen wurde sowohl von A. Schwicker¹ als auch von E. L. C. Forster² kinetisch untersucht. Ersterer will in bezug auf Bleichsauerstoff eine Reaktion dritter Ordnung gefunden haben, doch berechnete A. A. Noyes³ aus seinen Versuchen eine niederere Ordnung. E. L. C. Forster hat die Frage nach dem Zeitgesetze gleichfalls nicht gelöst, doch gelang ihm der sehr wichtige Nachweis, daß in derartigen Bleichlaugen die Geschwindigkeit der Jodatbildung durch Hydroxylion beschleunigt und durch Jodion verzögert wird. Die Verhältnisse liegen hier also gerade entgegengesetzt wie bei der Bildung von Jodat in Hypojoditlaugen. Schreiten wir daher in unserem Gleichgewichte (1) von links nach rechts oder umgekehrt, so geht die Geschwindigkeit der Jodatbildung durch ein Maximum, was von Forster experimentell erwiesen worden ist.

In den klassischen Arbeiten von C. F. Schönbein⁴ »Beiträge zur näheren Kenntnis des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner«, die den unanfechtbaren Beweis der Existenz einer der unterchlorigen und unterbromigen Säure analogen Jodsauerstoffverbindung erbracht haben, wurde dargetan, daß »Jodkalium freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis« zu schützen vermag. Desgleichen hat C. Lonnes⁵ gezeigt, daß »bei Gegenwart von viel Jodalkali das Jod viel resistenter gegen die Einwirkung von Alkali ist«. Die Beobachtungen dieser

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 16 (1895), 303.

² Journ. of physik. Chem., 7 (1903), 640.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 18 (1895), 118.

⁴ Journ. prakt. Chemie, 34 (1861), 385; 38 (1863), 469 und 483.

⁵ Zeitschr. analyt. Chemie, 33 (1894), 409.

beiden Forscher beziehen sich offenbar auf den statischen Einfluß von Jodion nach unserem Gleichgewicht (1). Der kinetische Einfluß des Jodions auf die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Jodbleichlaugen nach den Reaktionen (2) und (3), der sowohl ein beschleunigender als verzögernder sein kann, wurde erst durch die schönen Untersuchungen von E. L. C. Forster beleuchtet, doch darf nicht unerwähnt bleiben, daß Th. Seliwanoff¹ schon im Jahre 1895 darauf hingewiesen hat, daß ein großer Überschuß von Jodkalium, geringe Konzentration der Lösungen und niedrige Temperatur die Bildung der Jodsäure aus Jod und Kalilauge hemmen.

Die von Schwicker und Forster zwecks Feststellung der Reaktionsordnung des Vorganges (3) getroffene Wahl der Versuchsbedingungen (KOH neben überschüssigem Jod) war keine ganz glückliche. Der vorliegenden Arbeit lag der Plan zugrunde, die Geschwindigkeit der Reaktion (3) bei konstanter Jodion- und kleiner, aber konstanter Hydroxylionkonzentration zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Jod und überschüssigem Jodkalium mit Lösungen zusammengebracht, die entweder überschüssiges Alkalihydroxyd oder hinreichende Mengen der Salze $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, beziehungsweise $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ enthielten. In den beiden letzteren Fällen wurde die Hydroxylionkonzentration nach den für 25° geltenden Formeln der Wasserkonstante

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

der Dissoziationskonstante für das zweite Wasserstoffatom der Kohlensäure²

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 04 \times 10^{-11}$$

und der Dissoziationskonstante für das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure³

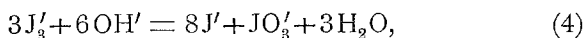
¹ Journ. russ. phys. chem. Ges., 26 (1894), 435, und 27 (1895), 553.

² H. N. McCoy, Amer. Chem. Journ., 29 (1903), 437.

³ G. A. Abbott nach E. W. Washburn, Amer. Chem. Soc. Journ., 30 (1908), 31.

$$\frac{[\text{H}\cdot][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = 5 \cdot 6 \times 10^{-13}$$

berechnet. In derartigen Lösungen verläuft lediglich die Reaktion



und sorgt man noch, wie bei den folgenden Versuchen geschehen ist, durch geeignete Wahl der einzelnen Konzentrationen für den praktisch vollständigen Ablauf der Reaktion der Jodatbildung, so liegen die denkbar einfachsten Versuchsbedingungen vor. Nichtsdestoweniger hat sich die Aufgabe, das Zeitgesetz der Reaktion (4)

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']^x}{[\text{J}']^y} K[\text{J}'_3]^z, \quad (I)$$

in welchem die Potenzexponenten x , y und z nach den Versuchen von E. L. C. Forster positive Werte besitzen müssen, aufzudecken, als eine äußerst schwierige und verwickelte erwiesen. Die Lösung der Aufgabe erforderte die Anstellung von nicht weniger als 150 mühevollen Zeitversuchen, von welchen hier nur ein Teil wiedergegeben werden soll, während einer nahezu zweijährigen Arbeitszeit. Sie hat dafür unerwartete Zusammenhänge zwischen den Zeitgesetzen und den einzelnen in den Jodlaugen sich einstellenden Gleichgewichten sowie neue allgemeine Gesichtspunkte zutage gefördert.

Der Einfluß von Jod- und Hydroxylion.

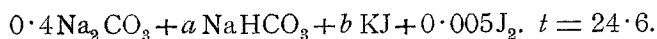
Diesen und den folgenden Versuchen liegt die kinetische Methode von Harcourt und Esson zugrunde. Als die mit der Zeit veränderliche Größe fungiert die Trijodionkonzentration, welche nach der Methode von Penot-Mohr ermittelt wurde. Bei allen Versuchen ist die laufende Konzentration c in Kubikzentimetern $1/100$ n -Jodlösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches angegeben.

Die jeweilig verwendete Jodlösung wurde gegen eine genau $1/100$ n -Thiosulfatlösung eingestellt und der Verbrauch an Jodlösung wurde auf Kubikzentimeter einer genau $1/100$ n -Jodlösung umgerechnet. Die am Kopfe der einzelnen Versuche

angeführten Daten geben wieder die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Art dessen Herstellung in Grammformelgewichten pro Liter an.

Der Gehalt der untersuchten Reaktionsgemische an JOH war praktisch gleich Null. Durch eine einfache qualitative Probe, die als »Jodkaliumprobe« bezeichnet werden soll, ließ sich dies dartun. Zur Ausführung derselben wurden in ein Proberröhrchen einige Krystalle von Jodkalium gebracht und mit einer Probe des Reaktionsgemisches vorsichtig überschichtet. Wenn im letzteren JOH zugegen, so reagiert dieses nach Gleichgewicht (1) mit dem sich rasch lösenden KJ unter sofortiger Bildung weiteren Jods, beziehungsweise Trijodions, wodurch die untere Schichte der Flüssigkeit dunkler als die obere wird. Tritt dieses Phänomen nicht auf, so ist die Probe praktisch frei von Hypojodit. Bei Ausführung der Jodkaliumprobe ist rasches Beobachten unerlässlich. Würde man sich mit der Beobachtung Zeit lassen, so würde zufolge der geringeren Jodionkonzentration in der oberen Schicht die Jodatbildung und damit das Verschwinden von Trijodion sehr viel rascher vorwärtsschreiten als in der unteren Schichte (Zeitgesetz I), was einen Gehalt an JOH vortäuschen muß.¹

Versuchsreihe



1. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	74.02	—	—
7	66.94	2.04	0.029
14	56.42	1.99	0.032
16	48.41	1.83	0.035
42	36.87	1.54	0.037
197	20.67	1.08	0.041
283	14.30	0.76	0.045
—	11.64	—	—
570	8.92	0.46	0.046

2. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	59.21	—	—
8	41.70	8.87	0.18
11	30.26	8.24	0.23
16	22.86	6.69	0.31
18	18.16	6.29	0.26
19	15.14	5.78	0.35
42	11.45	5.09	0.39
65	8.61	4.43	0.41
168	5.68	3.57	0.52

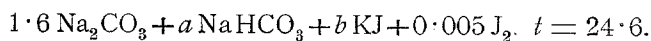
¹ Wir werden später noch einen anderen Prüfstein kennen lernen, welcher neben der Jodkaliumprobe und der Berechnung des Verhältnisses $[\text{J}_3^-] : [\text{JOH}]$ aus dem Jod-Hypojoditgleichgewicht und dem Trijodiongleichgewicht herangezogen werden kann, um zu konstatieren, ob eine Jodbleichlauge frei von Hypojodit ist oder nicht.

3. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.2$$

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	72.06	—	—
10	69.08	0.60	0.0085
19	64.05	0.60	0.0090
30	57.63	0.58	0.0095
92	45.43	0.51	0.0100
107	37.43	0.44	0.0107
—	25.44	—	—
591	18.78	0.24	0.0109

Versuchsreihe



4. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.1$$

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	22.04	—	—
9	11.40	47.1	3.1
17	6.18	43.6	5.4
22	4.04	39.0	8.0
56	2.33	32.4	11.0

5. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1$$

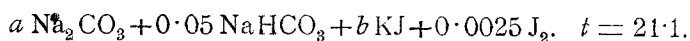
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	16.15	—
7	6.22	141
7	3.61	166
16	1.90	156

6. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.2$$

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	43.56	—
10	26.13	15.3
11	17.76	16.4
14	12.54	16.7
18	9.26	15.7
40	6.17	13.5

Versuchsreihe



7. Versuch

$$a = 0.8, \quad b = 0.2$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	49.35	—
5	43.98	4.95
7	38.25	4.87
12	31.71	4.49
15	26.18	4.44
20	21.59	4.06
30	17.31	3.82
86	11.34	3.54

8. Versuch

$$a = 1.6, \quad b = 0.2$$

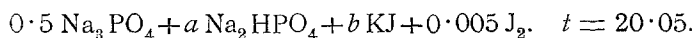
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	41.50	—
5	28.95	20.3
6	21.38	20.4
6	17.03	19.9
8	13.54	18.9
13	10.08	19.5
17	7.64	18.6

9. Versuch

$$a = 1.6, \quad b = 0.4$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	50.20	—
7	47.51	1.61
15	42.81	1.54
25	36.79	1.53
47	29.23	1.50
65	23.92	1.17

Versuchsreihe



10. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.4$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	78.91	—	—
9	66.43	2.65	0.037
12	55.78	2.40	0.040
16	46.27	3.30	0.045
33	35.57	1.97	0.049
31	30.00	1.68	0.052
60	23.71	1.47	0.056
225	14.98	1.09	0.059
264	10.99	0.92	0.072

11. Versuch

$$a = 0.1, \quad b = 0.4$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	68.12	—	—
7	51.26	6.9	0.12
10	36.96	7.5	0.18
16	27.36	5.9	0.19
17	21.80	5.5	0.23
41	15.44	4.6	0.26
76	10.64	3.8	0.31

12. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.8$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	81.22	—	—
9	80.45	0.13	0.0016
22	78.24	0.16	0.0020
90	70.85	0.15	0.0020
206	59.52	0.13	0.0020
283	50.21	0.11	0.0020
—	39.38	—	—
636	32.87	0.08	0.0022

Versuchsreihe

$$a \text{ KOH} + b \text{ KJ} + 0.005 \text{ J}_2, t = 0.$$

13. Versuch

$$a = 0.1, b = 1.5$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	81.34	—	—
7	43.22	15.5	0.27
8	28.31	15.2	0.45
14	18.18	14.1	0.64
30	10.98	12.0	0.88

14. Versuch

$$a = 0.1, b = 3$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	80.30	—	—
10	53.69	6.17	0.10
15	37.58	5.32	0.12
30	25.18	4.37	0.15
81	14.77	3.46	0.19

15. Versuch

$$a = 0.2, b = 3$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	65.25	—	—
8	30.68	21.6	0.52
9	19.69	20.2	0.85
15	12.59	19.1	1.24
30	7.67	17.0	1.78

Zunächst bestätigen die Versuche die Messungen von Forster, nach welchen Hydroxylion beschleunigend und Jodion verzögernd auf die Jodatbildung wirkt. Was die

Ordnung der Reaktion in bezug auf Trijodion anbelangt, so ergeben die Versuche, daß dieselbe im allgemeinen zwischen 2 und 3 schwankt. In der Übersicht 1 wurden für k_2 und k_3 die beobachteten Maximalwerte eingesetzt und aus letzteren die Potenzen x und y berechnet.¹ Streng genommen ist diese Berechnung nur aus den konstanten k_2 -, beziehungsweise k_3 -Werten zulässig, doch wurde, um das Bild zu vervollständigen, die Berechnung von x und y auch auf die Versuche ausgedehnt, die weder konstante k_2 -Werte noch konstante k_3 -Werte ergaben. Diejenigen Werte von x und y , die sich aus halbwegs konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnen, sind in der Übersicht durch besonderen Druck gekennzeichnet. Zieht man korrekterweise nur diese in Betracht, so läßt sich über das Zeitgesetz I

$$v = \frac{-d[J_3']}{d\theta} = \frac{[OH']^x}{[J']^y} K [J_3']^z$$

vorläufig folgendes aussagen:

$$z = 2 \text{ bis } 3,$$

$$x < y.$$

Erwägt man die Ursachen, die die Inkonstanz von z bedingen könnten, so wären folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1. Die Reaktion ist je nach den Versuchsbedingungen bald zweiter, bald dritter Ordnung. Es würden in diesem Falle zwei Zeitgesetze bestehen, deren Gültigkeitsbereiche begrenzte wären.

2. Die Reaktion ist in bezug auf Trijodion stets zweiter Ordnung und das Fallen der k_2 -Werte ist auf den Einfluß der Gegenreaktion (Jodat \rightarrow Jod) zurückzuführen. Es ist klar, daß für den Fall einer nachweisbaren Gegenreaktion die k_2 -Werte ein Gefälle aufweisen müssen, was eine Reaktion höherer Ordnung vortäuschen kann.

¹ Würde man der Berechnung die Mittelwerte von k_2 und k_3 zugrunde legen, so würden die Werte von x und y noch wesentlich höher ausfallen.

Übersicht 1.

Die konstanten oder annähernd konstanten Koeffizienten sowie die aus letzteren berechneten Exponenten sind in **fetten** Lettern gesetzt.

Versuch	t	$[\text{OH}']$ zirka	$[\text{J}']$	$\frac{[\text{OH}]^6}{[\text{J}]^8}$	$10^4 k_2$	x	y	$10^4 k_3$	x	y
1	24·6	$3\cdot5 \times 10^{-4}$	0·1	2×10^{-13}	2·04			0·046		
2	24·6	7×10^{-4}	0·1	10^{-11}	8·87			0·52		
3	24·6	7×10^{-4}	0·2	5×10^{-14}	0·60	2·1	3·9	0·0109	3·5	5·6
4	24·6	$1\cdot5 \times 10^{-3}$	0·1	10^{-9}	47·1			11·0		
5	24·6	3×10^{-3}	0·1	7×10^{-8}	166·0			—		
6	24·6	3×10^{-3}	0·2	3×10^{-10}	16·7	1·8	3·3	—	—	—
7	21·1	3×10^{-3}	0·2	3×10^{-10}	4·95			—		
8	21·1	6×10^{-3}	0·2	2×10^{-8}	20·9			—		
9	21·1	6×10^{-3}	0·4	7×10^{-11}	1·61	2·1	3·7	—	—	—
10	20·05	$4\cdot5 \times 10^{-2}$	0·4	10^{-5}	2·65			0·072		
11	20·05	9×10^{-2}	0·4	8×10^{-4}	7·5			0·31		
12	20·05	9×10^{-2}	0·8	3×10^{-6}	0·16	1·5	5·6	0·0022	2·1	7·1
13	0	10^{-1}	1·5	4×10^{-8}	15·5			0·88		
14	0	10^{-1}	3	10^{-10}	6·17			0·19		
15	0	2×10^{-1}	3	10^{-8}	21·6	1·8	1·3	1·78	3·3	2·2

Zur Entscheidung der Frage wurden zunächst folgende Versuche ausgeführt.

16. Versuch			17. Versuch		
wie Versuch 1 + $\frac{1}{30}$ KJO ₃			wie Versuch 6 + $\frac{1}{30}$ KJO ₃		
$\Delta\vartheta$	<i>c</i>	$10^4 k_2$	$\Delta\vartheta$	<i>c</i>	$10^4 k_2$
—	81·55	—	—	46·10	—
7	75·05	1·52	7	30·33	16·1
14	61·65	2·07	8	21·40	17·2
16	52·99	1·66	12	14·93	16·9
37	41·24	1·45	12	11·69	15·5
99	28·05	1·15	21	8·54	15·0
157	20·57	0·83	40	5·78	14·0
317	14·22	0·69			
—	12·37	—			
650	9·29	0·41			

Die Koeffizienten k_2 von 16 und 17 zeigen dieselben Werte und denselben Gang wie die Koeffizienten der korrespondierenden Versuche 1 und 6. Ein Jodatzusatz übt also keinen merklichen Einfluß aus. Daß die Gegenreaktion zu keinem meßbaren Betrage stattfindet, beweisen noch folgende Versuche, die den Versuchen 1 und 3 korrespondieren.

18. Versuch



19. Versuch



Die Menge von $\frac{1}{30}$ KJO₃ entspricht einer solchen, welche aus 0·1 J₂ entstehen kann; sie ist also 20mal so groß wie die maximale Jodatkonzentration der Versuche 1 und 3. Nichtsdestoweniger zeigten die Lösungen der Versuche 18 und 19 nach zweijähriger Aufbewahrung in einer gutschließenden Stöpselflasche keine durch die Stärkereaktion nachweisbare Jodausscheidung.

Schließlich läßt sich noch auf rechnerischem Wege dar-
tun, daß auch bei den Versuchen, deren Koeffizienten zweiter
Ordnung das größte Gefälle aufweisen, die Gegenreaktion
ohne Einfluß ist.

Aus dem Trijodiongleichgewicht¹

$$\frac{[J_2][J']}{[J_3]} = 1 \cdot 33 \times 10^{-3}$$

und dem Jod-Jodatgleichgewicht von V. Sammet berechnet
sich für das Trijodion-Jodatgleichgewicht folgender für 25°
geltender Wert:

$$\frac{[JO'_3][J']^8}{[J'_3]^3[OH']^6} = 6 \times 10^{28}.$$

Nehmen wir nun für die Jodatbildung das Zeitgesetz

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k \frac{[OH']}{[J']^3} [J'_3]^2$$

an, welches — wie noch gezeigt werden wird — für die in
bezug auf $[J'_3]$ bimolekulare Reaktion das wahrscheinlichste ist
und für die Gegenreaktion die inverse Zeitgleichung

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = \frac{d[J'_3]}{d\vartheta} = k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5},$$

so würde für die Jodatbildung in der Nähe des Gleichgewichtes
die kinetische Formel gelten:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J']^3} - k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5}.$$

Im Falle des Gleichgewichtes wird

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = 0$$

und

$$k \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J']^3} = k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5}$$

¹ Literatur bei P. P. Fedotieff, Zeitschr. anorgan. Chemie, 69 (1910), 22,
und W. C. Bray und G. M. J. Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc., 32 (1910),
914.

oder

$$\frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^8}{[\text{J}'_3]^8[\text{OH}']^6} = \frac{k}{k'} = 6 \times 10^{28}.$$

Setzen wir für $[\text{JO}'_3]$, $[\text{J}]$ und $[\text{OH}']$ die Werte des Versuches 16 $[\text{JO}'_3] = 3 \times 10^{-2}$, $[\text{J}] = 10^{-1}$ und $[\text{OH}'] = 3 \times 10^{-4}$, so wird für den Fall des Gleichgewichtes (also für $\Delta \vartheta = \infty$):

$$[\text{J}'_3]_{\infty} = 2 \times 10^{-6}$$

oder (in den Einheiten des Versuches):

$$c_{\infty} = 0.04.$$

Gemessen wurde die Geschwindigkeit ungefähr in dem Intervall $c = 80$ bis $c = 8$.

Um festzustellen, ob ein derartiger Grad der Reversibilität der Reaktion einen Einfluß auf die in dem bezeichneten Intervall gemessenen und nach der Formel einer einseitigen Reaktion berechneten Koeffizienten zweiter Ordnung auszuüben vermag, setzen wir in die kinetische Gleichung für $[\text{JO}'_3]$, $[\text{J}]$ und $[\text{OH}']$ die konstant bleibenden Werte des Versuches 16 und für

$$k' = \frac{k}{6 \times 10^{28}},$$

wonach wir erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} &= \frac{k[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} [\text{J}'_3]^2 - \frac{k[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} \cdot \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^8}{6 \times 10^{28}[\text{OH}']^6[\text{J}'_3]}, \\ \frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} &= k_2 \left\{ [\text{J}'_3]^2 - \frac{1}{10^{17}[\text{J}'_3]} \right\}. \end{aligned}$$

c in den Einheiten des Versuches	$[\text{J}'_3]$ in absoluten Einheiten	$[\text{J}'_3]^2$	$\left\{ [\text{J}'_3]^2 - \frac{1}{10^{17}[\text{J}'_3]} \right\}$
200	100 $\times 10^{-4}$	10^{-4}	$10^{-4} - 10^{-15}$
20	10 $\times 10^{-4}$	10^{-6}	$10^{-6} - 10^{-14}$
2	1 $\times 10^{-4}$	10^{-8}	$10^{-8} - 10^{-13}$
0.2	0.1 $\times 10^{-4}$	10^{-10}	$10^{-10} - 10^{-12}$
0.02	0.01 $\times 10^{-4}$	10^{-12}	$10^{-12} - 10^{-11}$

Die durch die Gegenreaktion bedingte Abnahme der Geschwindigkeit würde bei $c = 0.2$ erst 1% ausmachen. In dem Intervall $c = 80$ bis $c = 8$ vermag also die Gegenreaktion keinen Einfluß auf die Koeffizienten zweiter Ordnung auszuüben.

Aus allen den Versuchen und Überlegungen geht zweifellos hervor, daß die Gegenreaktion das Fallen der k_2 -Werte nicht verursachen kann. Es besteht dann die Annahme zu Recht, daß für die Reaktion (mindestens) zwei Zeitgesetze gelten, von welchen in bezug auf Trijodion das eine zweiter, das andere wahrscheinlich dritter Ordnung ist. Es bleiben nunmehr die Momente zu erörtern, die den Wechsel des Zeitgesetzes herbeiführen. Die Ursache der Änderung des Zeitgesetzes könnte gelegen sein:

1. In der Annäherung des reagierenden Systems an das Jod-Jodatgleichgewicht.

2. In der außerordentlich großen Änderung der Geschwindigkeit mit den Versuchsbedingungen. Die starken Schwankungen, welchen der numerische Wert der Geschwindigkeit v unterworfen ist, hängen wieder mit der ungewöhnlich hohen Reaktionsordnung zusammen.

Für die erste Auffassung würde eine von V. Sammet¹ geäußerte und augenscheinlich von R. Luther ausgehende Anschauung sprechen, daß nämlich die Ordnung einer Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtes eine andere ist als weitab vom Gleichgewicht, und zwar soll die Ordnung im ersteren Fall eine höhere sein und unzweifelhafte Fingerzeige für den Chemismus geben. Auf die vorliegende Reaktion übertragen, würde dies heißen, daß die Reaktion, welche in bezug auf Trijodion zunächst zweiter Ordnung ist, mit der Annäherung an das Gleichgewicht in eine solche dritter Ordnung übergeht, was der Ordnung der Bruttoreaktion entsprechen würde. Tatsächlich war ich anfangs dieser selben Anschauung, gelangte aber später zur Überzeugung, daß die Änderung des Zeitgesetzes nicht (oder — besser gesagt — im vorliegenden Falle nur zufällig) mit der Annäherung des reagierenden Systems an das Gleich-

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 53 (1905), 641.

gewicht, wohl aber mit der starken Änderung des numerischen Wertes der Geschwindigkeit zusammenhängt.

So sind die Reaktionsgemische der Versuche 2 und 17 vom Gleichgewichte ungefähr gleich weit entfernt, denn in beiden Versuchen wird für $\Delta\vartheta = \infty$ $c_\infty = 0.0035$. Dessenungeachtet ist k_2 bei Versuch 2 stark fallend, bei Versuch 17 annähernd konstant. In der Übersicht 1 gibt das Verhältnis $[\text{OH}]^6 : [\text{J}]^8$ ein Maß für die Entfernung vom Gleichgewichte. Wenn dieses Verhältnis groß ist, sollte die Reaktion in bezug auf J_3' zweiter, wenn es klein ist, dritter Ordnung sein. Die Übersicht läßt einen derartigen Zusammenhang kaum erkennen, selbst dann nicht, wenn man wegen der Verschiedenheit der Temperaturen Korrekturen anbringt. Dagegen spricht die Übersicht für einen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Reaktionsordnung, indem bei sehr großer Geschwindigkeit die k_2 -Werte, bei sehr kleiner die k_3 -Werte annähernd konstant sind. Die konstanten großen Koeffizienten befinden sich unter k_2 , die konstanten kleinen unter k_3 . Die durch starke Lettern hervorgehobenen Exponenten x und y stellen dann für die beiden Zeitgesetze die oberen, beziehungsweise unteren Grenzen dar.

Zusammenfassend läßt sich also über die nach der kinetischen Formel

$$v = \frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}]^x}{[\text{J}]^y} K[\text{J}_3']^z$$

vor sich gehende Jodatbildung folgendes aussagen:

1. Bei großen Werten von v gilt das Zeitgesetz B , für welches $z = 2$, $x < 1.8$ und $y < 3.3$.

2. Bei kleinen Werten von v gilt das Zeitgesetz C , für welches $z \leq 3$, $x > 3.5$ und $y > 5.6$.

Die Bedingungen, unter welchen entweder bloß das Zeitgesetz B oder bloß das Zeitgesetz C Gültigkeit besitzt, führen zu Reaktionen, die — im ersten Falle zufolge der äußerst großen, im zweiten Falle zufolge der äußerst kleinen Reaktionsgeschwindigkeit — hart an der Grenze der Meßbarkeit liegen. Unter den Versuchsbedingungen, die es gestatten, die Jodatbildung nach einer bequem meßbaren Reaktion zu

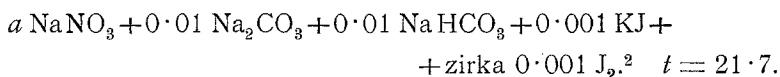
verfolgen, verläuft der Vorgang zu einem Bruchteil nach Zeitgesetz *B*, zu einem anderen nach Zeitgesetz *C*.

Noch auf eine weitere Erscheinung möge hier aufmerksam gemacht werden. Sucht man durch Erhöhung von $[J']$ und Erniedrigung von $[OH']$ das Gebiet herbeizuschaffen, wo die Reaktion $Jod \rightarrow Jodat$ zu einem analytisch meßbaren Gleichgewichte führt, so kommt man in den Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *C*. Die hohe Ordnung des letzteren, sowie der Umstand, daß die bei der Reaktion verschwindenden Stoffe stark beschleunigen und die entstehenden stark verzögern, führen es mit sich, daß sich das Gleichgewicht von der Jodseite außerordentlich träge einstellt. Das gleiche ist bei der Einstellung von der Jodatseite der Fall. Die Langsamkeit der Einstellung der Gleichgewichte der Reaktionen, nach welchen Jodat verschwindet oder gebildet wird, geht aus einigen Beobachtungen hervor.¹

Der Einfluß der Elektrolyte.

Der Umstand, daß die Halogenatbildung in Hypohalogenitlaugen durch Elektrolyte im allgemeinen eine Beschleunigung erfährt, ließ es angezeigt erscheinen, auch den Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Reaktion (4) zu untersuchen. Die Versuche führten zu dem auffallenden Resultate, daß Elektrolyte die Bildung von Jodat aus Jod und Hydroxylion verzögern. Zur Aufdeckung der für »elektrolytfreie Lösungen« gültigen Zeitgesetze war auch im vorliegenden Falle von elektrolythältigen auf elektrolytfreie Lösungen zu extrapolieren, weshalb eine nähere Untersuchung der Beeinflussung der Reaktion durch Neutralsalze unerlässlich war.

Versuchsreihe



¹ Vgl. V. Sammet, *Zeitschr. für physik. Chemie*, 53 (1905), 641; W. Haehnel, *Zeitschr. Elektrochem.*, 15 (1909), 834; L. Bugarszky und B. Horvath, *Zeitschr. anorgan. Chemie*, 63 (1909), 184.

² Die entsprechende Jodmenge löste sich ganz glatt auf, beim Verdünnen trat aber zufolge der geringen Jodionkonzentration Jodausscheidung ein. Die

20. Versuch

$a = 0$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	4·52	—
5	1·62	792

21. Versuch

$a = 1·5$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	6·46	—
2	4·32	383
8	2·17	287
20	1·05	246

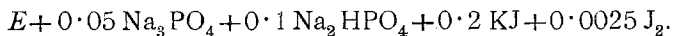
22. Versuch

$a = 3$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	4·97	—
4	2·80	390
10	1·46	328
20	0·79	290

Die Verzögerung nimmt nicht proportional mit der Konzentration des Elektrolyten zu, sondern nähert sich — wenigstens bei kleiner Jodionkonzentration — einem Grenzwerte. Die ganz analoge Beobachtung konnte bekanntlich bei der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bezüglich der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte gemacht werden.

Versuchsreihe



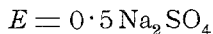
$t = 21·3.$

23. Versuch

$E = 0$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	43·79	—
7	29·43	15·9
17	17·73	13·2
25	11·93	11·0

24. Versuch



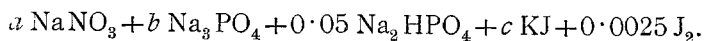
$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	48·65	—
10	40·61	4·07
35	27·06	3·52
217	11·47	2·32

klare Lösung wurde abpipettiert und zur Herstellung des Reaktionsgemisches verwendet, in welchem daher $\text{KJ} = 0·001$, aber $\text{J}_2 < 0·001$.

25. Versuch			26. Versuch		
$E = 1\text{NaNO}_3$			$E = 3\text{NaNO}_3$		
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	47·64	—	—	53·24	—
10	42·83	2·36	8	52·84	0·178
31	33·72	2·04	55	50·81	0·138
267	15·22	1·35	376	41·63	0·115

Durch die Erhöhung der Elektrolytkonzentration ist die Geschwindigkeit auf ungefähr den hundertsten Teil des ursprünglichen Betrages zurückgegangen (Versuch 23 und 26). Die Potenz, nach welcher $[E]$ verzögernd wirkt, berechnet sich aus Versuch 25 und 26 zu ungefähr 3. Es ist dies die gleiche Potenz, nach welcher Jodion nach Zeitgesetz B verzögert. Versuch 24 und 25 lehren, daß $0\cdot5\text{Na}_2\text{SO}_4$ und 1NaNO_3 nahezu gleich stark verzögern. Ein Mol eines binären Elektrolyten verzögert also ebenso stark wie ein halbes Mol eines ternären. Das gleiche ließ sich ja auch bezüglich der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte bei den Hypohalogenitreaktionen konstatieren. Endlich lehren alle Versuche, daß die Konstanten zweiter Ordnung mit zunehmender Elektrolytkonzentration ein stärkeres Gefälle bekommen, was besonders deutlich hervortritt, wenn man auf die verschiedenen Bruchteile, zu welchen die einzelnen Reaktionen messend verfolgt wurden, Bedacht nimmt. Indem also Elektrolyte verzögern, erhöhen sie die Potenz z der Trijodionkonzentration, d. h. sie führen das Zeitgesetz C herbei. Es zeigt sich auch hier der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Zeitgesetz.

Versuchsreihe



$$t = 21\cdot3.$$

27. Versuch			28. Versuch		
$a = 0, b = 0\cdot05, c = 0\cdot05$			$a = 3, b = 0\cdot05, c = 0\cdot05$		
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	8·82	—	—	27·06	—
3	3·33	623	8	11·21	65·3
9	0·93	861	10	6·65	61·2
			16	4·16	56·3

29. Versuch			30. Versuch		
$a = 3, b = 0.1, c = 0.05$			$a = 3, b = 0.05, c = 0.1$		
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	9.61	—	—	44.15	—
3	4.37	416	6	34.70	10.28
5	2.18	460	25	19.68	8.80
6	1.35	470	50	11.64	7.02

Aus den Versuchen berechnen sich die Potenzen x und y zu $x = 2.8$ und $y = 2.7$. Vergleicht man diese Werte mit den für das Zeitgesetz B wahrscheinlichen ($x < 1.8$ und $y < 3.3$), so hat es den Anschein, als ob Elektrolyte den Wert von x erhöhen und den von y erniedrigen würden. Es gibt dies Veranlassung — ganz analog wie bei der Hypohalogenitreaktion — für das Zeitgesetz B der Reaktion (4) zwei Formen anzunehmen, von welchen die eine (B) für elektrolytfreie, die andere (B') für elektrolythaltige Lösungen Gültigkeit besitzt. Das Zeitgesetz B würde dann lauten:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3} K_b [J'_3]^2 \quad (B)$$

und das Zeitgesetz B'

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3 + f([E])} K'_b [J'_3]^2 \quad (B')$$

$f([E])$ wäre eine Funktion, die positive Werte besitzt und mit zunehmender Elektrolytkonzentration im allgemeinen wächst.

Für $[E] = 0$ wird $f([E]) = 0$, $K'_b = K_b$ und das Zeitgesetz B' geht in das Zeitgesetz B über.

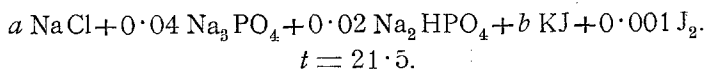
Es ist klar, daß bei dieser Gestalt des Zeitgesetzes B' die Wirkung eines Elektrolytzusatzes sich auch darin äußern muß, daß sie die nach Formel B berechnete Potenz y erniedrigt.

Die Erhöhung von x und z wäre dann darauf zurückzuführen, daß die durch die Elektrolytwirkung verursachte Verlangsamung der Jodatbildung die Bedingungen herbeiführt, unter welchen das Zeitgesetz C

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x > 3.5}{[J']^y > 5.6} K_c [J'_3]^z \approx 3 \quad (C)$$

in Wirksamkeit tritt. Nachdem aber y nach Zeitgesetz C ein höherer Wert zukommt als nach Zeitgesetz B und Elektrolyte zufolge Verlangsamung der Geschwindigkeit auf den Verlauf nach Zeitgesetz C hinwirken, so kann unter Umständen ein Elektrolytzusatz es auch mit sich bringen, daß der nach Formel B berechnete Wert von y gegenüber dem in elektrolyt- armer Lösung gefundenen Wert von y erhöht erscheint. Die folgenden Versuche erhärten das Gesagte.

Versuchsreihe



31. Versuch

$$a = 0, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	9.65	—
1	7.10	372
5	3.22	339
10	1.49	361

32. Versuch

$$a = 0, b = 0.2$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	14.88	—
3	10.04	108
8	5.56	100
20	2.55	106

33. Versuch

$$a = 1.5, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	14.88	—
2	10.88	123
6	6.20	116
20	2.63	109

34. Versuch

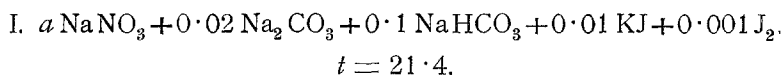
$$a = 1.5, b = 0.2$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	18.39	—
7	15.04	17.3
17	10.79	15.4
60	5.72	13.4

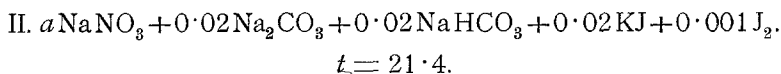
Aus Versuch 31 und 32 berechnet sich $y = 1.8$, aus 33 und 34 ergibt sich die Potenz von $[J']$ zu $y = 2.8$. Die außerordentlich verwickelte und unklare Sachlage wird also durch die Annahme eines Zeitgesetzes B' , das dem Zeitgesetze B genau so gegenübersteht wie das Zeitgesetz A' dem Zeitgesetze A , und durch die weitere Annahme, daß die durch die Elektrolytwirkung bedingte Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz C in Wirksamkeit tritt, hinwirkt, vollkommen übersehbar.

Die folgenden Versuche zeigen endlich die Wirkung der Elektrolyte bei wechselnden Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion.

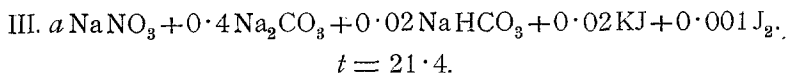
Versuchsreihen:



35. Versuch			36. Versuch		
$a = 0$			$a = 3$		
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	21.55	—	—	22.06	—
242	12.07	1.51	240	21.03	0.092
277	9.15	0.95	277	20.20	0.071

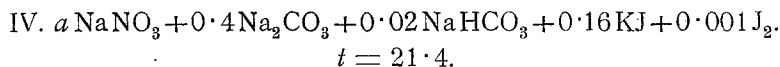


37. Versuch			38. Versuch		
$a = 0$			$a = 3$		
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	21.59	—	—	22.56	—
10	19.48	5.02	9	22.37	0.428
81	12.30	3.70	112	21.34	0.193
388	5.80	2.35	505	18.48	0.144

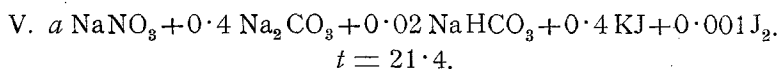


39. Versuch			40. Versuch		
$a = 0$			$a = 3$		
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	3.72	—	—	10.64	—
2	2.05	1100 ¹	2	7.16	228
5	0.94	1300	6	3.83	202
10	0.47	1200	18	1.64	194

¹ Die letzten zwei Ziffern haben nur Stellenwertsbedeutung.



41. Versuch			42. Versuch		
$a = 0$			$a = 3$		
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	20.77	—	—	21.00	—
103	17.28	0.94	101	20.44	0.13
255	12.85	0.78	255	19.87	0.06



43. Versuch			44. Versuch		
$a = 0$			$a = 3$		
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	19.30	—	—	19.71	—
134	18.95	0.07	130	19.30	0.08
444	18.63	0.02	444	18.98	0.02

Übersicht 2.

Versuch	$10^4 [\text{OH}^-]$	$[\text{J}^-]$	$10^4 k_2$	$10^4 k_2^*$	$\frac{k_2}{k_2^*}$
35 und 36	0.33	0.01	1.51	0.092	16
37 > 38	1.7	0.02	5.02	0.428	12
39 > 40	33.	0.02	1100.	228.	5
41 > 42	33.	0.16	0.94	0.13	7
43 > 44	33.	0.40	0.07	0.08	1

Aus den Versuchen läßt sich, obwohl ihr Ergebnis am ersten Blick unklar erscheinen mag, nach einiger Überlegung folgendes herauslesen:

Die verzögernde Wirkung der Elektrolyte ist um so erheblicher, 1. je geringer die Geschwindigkeit, 2. je kleiner die Jodionkonzentration ist.

* k_2^* der Koeffizient der bei Gegenwart von NaNO_3 verlaufenden Reaktion.

Die Reaktionshemmung durch Neutralsalze wird nach dem Gesagten dann am merklichsten hervortreten, wenn die geringe Geschwindigkeit der Jodatbildung nicht durch ein großes $[J']$, sondern durch ein kleines $[OH']$ bedingt ist. Sie muß ferner bei großem $[OH']$ und großem $[J']$ ihr Minimum, bei kleinem $[OH']$ und kleinem $[J']$ ihr Maximum besitzen.

Alle diese Erscheinungen lassen unleugbar einen Zusammenhang zwischen den Reaktionen $J'_3 \rightarrow JO'_3$ und $JOH \rightarrow JO'_3$ erkennen. Ebenso wie bei der ersteren Reaktion die Annahme notwendig ist, daß alle die Geschwindigkeit hemmenden Momente auf die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen ein neues Zeitgesetz (Zeitgesetz *C*) gültig wird, hinwirken, besteht auch bei der letzteren Reaktion die Berechtigung der Annahme, daß bei großem $[OH']$ und kleinem $[J']$ ein anderes Zeitgesetz in Wirksamkeit tritt, welches wir, da wir es vorläufig noch nicht kennen, als Zeitgesetz *X* bezeichnen wollen. Der Gültigkeitsbereich des letzteren ist bei den Hypojoditen weniger leicht zugänglich als bei den Hypobromiten. Bei den Hypochloriten ist das Zeitgesetz *X* offenbar das dominierende. Die Zeitgesetze *C* und *X* treten vornehmlich bei kleiner Halogenionkonzentration und bei solchen Alkalinitäten hervor, bei welchen die Elektrolyte ihre maximale Wirkung zeigen. Bei der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ sind dies die möglichst sauren, bei der Reaktion $JOH \rightarrow JO'_3$ die stark alkalischen Lösungen. Es ist darum auch zu erwarten, daß ebenso wie zwischen den Mechanismen der Zeitgesetze *A* und *B*, welche Mechanismen später noch näher erörtert werden, auch zwischen den Mechanismen der Zeitgesetze *C* und *X* ein enger Zusammenhang besteht.

Die kinetischen Versuche über die Reaktionen $JOH \rightarrow JO'_3$ und $J'_3 \rightarrow JO'_3$ lehren, daß Elektrolyte eine ähnliche (wenn auch merklich schwächere) Wirkung äußern wie die Jodide. Die Sache liegt demnach analog wie bei der Jod-Stärkereaktion, deren Empfindlichkeit sowohl durch Jodide,¹ als auch durch

¹ F. Mylius, Berichte der deutschen chem. Ges., 20 (1887), 688.

Elektrolyte im allgemeinen¹ gesteigert werden kann. Ohne Wirkung sind nach J. Pinnow² Nichtelektrolyte, wie denn überhaupt der Grad der elektrolytischen Dissoziation der angewandten Salze von Einfluß zu sein scheint. Nach den quantitativen Untersuchungen von E. W. Washburn³ sind äquivalente Mengen verschiedener Salze auch in bezug auf ihre Wirkung bei der Stärkereaktion einander äquivalent.

Die vorliegenden Untersuchungen haben auch zur Frage nach der Natur und der Empfindlichkeit der Jod-Stärkereaktion einige Beiträge geliefert, die hier kurz mitgeteilt werden mögen.

1. Die Empfindlichkeit der Jod-Stärkereaktion nimmt mit wachsender Jodionkonzentration zu, bei sehr hoher Jodidkonzentration nimmt sie aber zufolge Bildung der roten Jodstärke ab (F. Mohr⁴). Im Einklang mit Meineke und Washburn konnte konstatiert werden, daß auch bei sehr großer Elektrolytkonzentration die Verfärbung der Jodstärke eintritt, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion eine geringere wird (Verfärbung der Jodstärke einerseits durch Jodide, andererseits durch Elektrolyte).

2. Das Reaktionsgemisch $0.1 \text{ NaOH} + 1 \text{ KJ} + 0.005 \text{ J}_2$, in welchem lediglich die Reaktion $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$ verläuft, gab nach 90 Minuten die Stärkereaktion nur mehr andeutungsweise. Eine zu Anfang der Reaktion mit Stärke versetzte Probe war nach 17 Stunden noch tief dunkelblau. Ein Stärkezusatz vermag also das Jod vor dem Angriff durch Alkali zu schützen (kinetische Hemmung der Reaktion $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$ durch Stärke).

3. Je eine Probe der Reaktionsgemische 20 (ohne Elektrolytzusatz) und 21 und 22 (mit Elektrolytzusatz) wurde zu Beginn der Reaktion mit Stärkelösung versetzt. Die Probe 20 war nach 10 Stunden kaum mehr gefärbt, während die Proben 21

¹ C. Meineke, Chem. Zeitung, 18 (1894), 157.

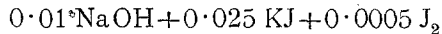
² Zeitschr. analyt. Chemie, 41 (1902), 485.

³ Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1908), 31.

⁴ Lehrbuch der Titrimethode; vgl. auch F. E. Hale, Amer. chem. Journ., 28 (1902), 438; Zeitschr. anorgan. Chemie, 31 (1902), 100; L. W. Andrews und H. M. Goettsch, Journ. Amer. Chem. Soc., 24 (1902), 865; L. W. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (1909), 1035; W. Harrison, Chem. Zeitung, 34 (1910), 1264.

und 22 nach 48 Stunden noch dunkelbau waren. Neutralsalze vermögen daher (ähnlich, nur weniger gut wie KJ) die Jodstärke vor dem Angriff durch Alkali zu schützen (kinetische Hemmung der Reaktion Jodstärke \rightarrow Jodat einerseits durch Jodide, andererseits durch Elektrolyte).

4. Das Reaktionsgemisch



gab die »Jodkaliumprobe« und mit Stärke Jodreaktion. Es befand sich daher J'_3 neben JOH im Gleichgewichte. Wurde eine Probe des Gemisches mit Stärke versetzt, so zeigte sich

a) daß die Blaufärbung sehr stark mit der Konzentration der Stärke zunahm,

b) daß die Blaufärbung mit der Zeit allmählich intensiver wurde und schließlich ein Maximum erreichte.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Erscheinung ist die, daß Stärke einen Teil des nach dem Gleichgewichte $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{J}'$ umgesetzten Jodes mit meßbarer Geschwindigkeit rückzuverwandeln vermag (statische Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{J}'$ nach der Jodseite durch Stärke im Sinne der Massenwirkung, welche Verschiebung mutmaßlich schon von Schönbein beobachtet wurde).

Der Einfluß der Temperatur.

Versuchsreihe



45. Versuch

$$t = 14\cdot3$$

46. Versuch

$$t = 32\cdot7$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$	$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	52·26	—	—	—	18·55	—	—
10	48·31	1·56	0·0313	5	8·56	126	10·7
12	44·67	1·40	0·0303	6	5·38	115	17·4
22	39·47	1·34	0·0320	7	3·72	119	27·0
23	35·51	1·23	0·0330	8	2·90	95	29·1
32	31·35	1·17	0·0351	14	2·08	97	40·1

Die Geschwindigkeit der Jodatbildung nimmt mit der Erhöhung der Temperatur außerordentlich zu. Aus den Maximalwerten von k_2 , welche Koeffizienten für beide Reaktionen bessere Konstanz zeigen, berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu

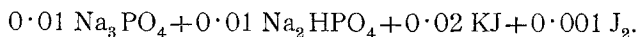
$$\tau = 10 \cdot 9.$$

Es ist dies vielleicht der größte Temperaturkoeffizient, der bisher beobachtet werden konnte (aus den Maximalwerten der Koeffizienten k_3 würde sich τ sogar zu 45·9 berechnen). Vergleicht man den Gang der Koeffizienten unter Bedachtnahme auf den Bruchteil des Ablaufes, zu welchem die beiden Reaktionen verfolgt wurden, so zeigt sich, daß die Reaktion des Versuches 46 noch wesentlich nach der zweiten Ordnung verläuft, während sich die Reaktion des Versuches 45 schon sehr der Reaktion dritter Ordnung nähert.

Wie alle Momente, welche auf die Geschwindigkeit hemmend wirken, bedingt also auch die Erniedrigung der Temperatur die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz C in Wirksamkeit tritt.

Die Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze B und C , welche wir mit τ_b und τ_c bezeichnen wollen, liegen nach obigen Versuchen um 10 herum. Sie lassen sich noch näher eingrenzen, wenn wir den Einfluß der Temperatur einerseits auf die rasche, andererseits auf die langsame Reaktion untersuchen.

Versuchsreihe



47. Versuch			48. Versuch		
$t = 15 \cdot 1$			$t = 21 \cdot 7$		
$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$	$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	13·70	—	—	10·68	—
5	6·85	146	2	6·76	272
8	3·84	143	5	3·61	258
14	2·14	148	14	1·50	278

Aus den Integrationsmittelwerten von k_2 der beiden Versuche berechnet sich $\tau = 2 \cdot 6$. Die Reaktionsgemische beider

Versuche zeigten sowohl die Stärkereaktion als auch die Jodkaliumprobe. In den Reaktionsgemischen war also JOH neben J_3' im analytisch meßbaren Gleichgewichte. Es ist klar, daß der ermittelte Temperaturkoeffizient zwischen dem des Zeitgesetzes A ($\tau_a = 2 \cdot 1$) und dem des Zeitgesetzes B liegen muß

$$\tau_a = 2 \cdot 1 < 2 \cdot 6 < \tau_b.$$

Wir haben daher für τ_b die Grenzen

$$2 \cdot 6 < \tau_b < 10 \cdot 9.$$

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die langsame Reaktion wurden die Versuche 1, 2 und 3 neuerlich, aber bei $14 \cdot 8^\circ$ ausgeführt.

49. Versuch wie Versuch 1				50. Versuch wie Versuch 2			
$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$	$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	83·25	—	—	—	81·15	—	—
40	80·55	0·101	0·0013	30	70·20	0·64	0·0085
280	68·15	0·081	0·0011	261	39·50	0·42	0·0084

51. Versuch
wie Versuch 3.

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	83·60	—	—
50	82·55	0·030	0·00036
308	77·95	0·023	0·00029

Übersicht 3.

$t = 24 \cdot 6$ Versuch	$10^4 k_2$ Max.	$10^4 k_3$ Max.	Aus k_2			Aus k_3		
			x	y	τ	x	y	τ
1	2·04	0·046			21·6			37·9
2	8·87	0·52			14·6			66·6
3	0·60	0·011	2·1	3·9	20·9	3·5	5·6	32·5

$l = 14 \cdot 8$ Versuch	$10^4 k_2$ Max.	$10^4 k_3$ Max.	Aus k_2			Aus k_3		
			x	y	τ	x	y	τ
49	0·101	0·0013			21·6			37·9
50	0·64	0·0085			14·6			66·6
51	0·030	0·00036	2·7	4·4	20·9	2·7	4·6	32·5

Die Koeffizienten k_2 der Versuche 49 bis 51 zeigen durchwegs ein stärkeres Gefälle als die der Versuche 1 bis 3. Es geht daraus hervor, daß mit der Erniedrigung der Temperatur und Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Wert von z ein größerer wird. Die aus den k_3 -Werten berechneten Potenzen x und y zeigen allerdings bei Versuch 49 bis 51 kleinere Werte als bei Versuch 1 bis 3. Es ist aber zu berücksichtigen, daß zufolge des sehr ungleichen Ablaufes der Reaktionen der beiden Versuchsreihen (zirka 80%, beziehungsweise zirka 10%) die beobachteten Maximalwerte von k_3 von den tatsächlichen Maximalwerten stark abweichen müssen. Dagegen zeigen die aus den Koeffizienten zweiter Ordnung (welch letztere ihr Maximum zu Anfang der Reaktion aufweisen müssen) berechneten Potenzen x und y bei Versuch 49 bis 51 deutlich höhere Werte als bei Versuch 1 und 3. Es kann daher zusammenfassend gesagt werden, daß zufolge der Temperaturerniedrigung und der mit letzterer zusammenhängenden Verlangsamung der Reaktion die Werte der Potenzen x , y und z steigen, daß also auch eine Temperaturerniedrigung den Verlauf der Jodatbildung nach Zeitgesetz C herbeiführt.

Bezüglich des Temperaturkoeffizienten τ_c gestattet die Übersicht folgende Schlüsse. Die Übereinstimmung der k_2 -Werte ist bei den Reaktionen mit größter Geschwindigkeit (2 und 50) relativ noch am besten. Aus den Koeffizienten zweiter Ordnung der Versuche 2 und 50 berechnet sich τ_c zu 14·6. Mit abnehmender Geschwindigkeit, d. h. mit der Annäherung an das Zeitgesetz C , wird der aus den k_2 -Werten berechnete Temperaturkoeffizient größer. Es ist daher 14·6

die untere Grenze von τ_c . Die Konstanz der k_3 -Werte ist bei den langsamsten Reaktionen (Versuch 3 und 51) die beste. Aus den Koeffizienten dritter Ordnung dieser Versuche berechnet sich τ_c zu $32 \cdot 5$. Mit zunehmender Geschwindigkeit, d. h. mit der Entfernung von den Bedingungen des Zeitgesetzes C , werden die aus k_3 berechneten τ_c größer. Mithin ist $32 \cdot 5$ die obere Grenze von τ_c . Wir haben dann folgende Einschließung:

$$14 \cdot 6 < \tau_c < 32 \cdot 5.$$

Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes C ist also sicher ein ganz ungewöhnlich hoher.

Überblickt man den ganzen Komplex der Erscheinungen, welche sich bei der Jodatbildung in Jodlaugen zeigen, so ergibt sich bezüglich der bei der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaktionen $J'_3 \rightarrow JO'_3$ und $JOH \rightarrow JO'_3$ aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge eine auffallende Symmetrie, die am besten nachstehender Übersicht entnommen werden kann.

Übersicht 4.

Reaktion $J'_3 + OH' \rightarrow J' + JO'_3$	Reaktion $JOH + OH' \rightarrow J' + JO'_3$
1. Hydroxylion beschleunigt.	1. Hydroxylion verzögert. ¹
2. Jodion verzögert.	2. Jodion beschleunigt.
3. Elektrolyte verzögern.	3. Elektrolyte beschleunigen.
4. Jodide wirken stärker verzögernd als äquivalente Mengen anderer Elektrolyte.	4. Jodide wirken stärker beschleunigend als äquivalente Mengen anderer Elektrolyte.
5. Die verzögernde Wirkung der Elektrolyte nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration im allgemeinen zu, erreicht aber bei kleiner Jodionkonzentration ein Maximum.	5. Die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration im allgemeinen zu, erreicht aber bei kleiner Jodionkonzentration ein Maximum.

¹ Die unterschiedlichen Merkmale sind durch Sperrung hervorgehoben.

Reaktion $J_3^- + OH' \rightarrow J' + JO_3^-$	Reaktion $JOH + OH' \rightarrow J' + JO_3^-$
<p>6. Der verzögernde Einfluß der Elektrolyte ist um so erheblicher, je kleiner die Jodionkonzentration und je saurer die Lösung ist.</p> <p>7. Der Temperaturkoeffizient ist abnorm groß.</p> <p>8. Bei großer Geschwindigkeit, d. h. bei großer Hydroxylion- und kleiner Jodionkonzentration, besteht das Zeitgesetz <i>B</i> zu Recht</p> $\frac{-d[J_3^-]}{dt} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3} K_b [J_3^-]^2.$	<p>6. Der beschleunigende Einfluß der Elektrolyte ist um so erheblicher, je kleiner die Jodionkonzentration und je alkalischer die Lösung ist.</p> <p>7. Der Temperaturkoeffizient ist klein, aber noch normal.¹</p> <p>8. Bei großer Geschwindigkeit, d. h. bei kleiner Hydroxylion- und großer Jodionkonzentration, besteht das Zeitgesetz <i>A</i> zu Recht</p> $\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J']}{[OH']} K_a [JOH]^2.$
<p>Letzteres gilt streng nur für elektrolytfreie Lösungen.</p> <p>9. Für elektrolythältige Lösungen ist das Zeitgesetz <i>B'</i> durch das empirische Zeitgesetz <i>B'</i> zu ersetzen:</p> $\frac{-d[J_3^-]}{dt} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3 + f([E])} K'_b [J_3^-]^2.$	<p>Letzteres gilt streng nur für elektrolytfreie Lösungen.</p> <p>9. Für elektrolythältige Lösungen ist das Zeitgesetz <i>A</i> durch das empirische Zeitgesetz <i>A'</i> zu ersetzen:</p> $\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J'] + f([E])}{[OH']} K'_a [JOH]^2.$
<p>10. Die Form des letzteren bringt es mit sich, daß bei Gegenwart von Elektrolyten die nach der Formel <i>B</i> berechnete Potenz von $[J']$ erniedrigt erscheint.</p> <p>11. Alle Momente, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, führen die Bedingungen herbei, unter welchen ein neues Zeitgesetz <i>C</i> in Wirksamkeit tritt:²</p>	<p>10. Die Form des letzteren bringt es mit sich, daß bei Gegenwart von Elektrolyten die nach Formel <i>A</i> berechnete Potenz von $[J']$ erniedrigt erscheint.</p> <p>11. Alle Momente, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, führen die Bedingungen herbei, unter welchen ein neues Zeitgesetz <i>X</i> in Wirksamkeit tritt:²</p>
$\frac{-d[J_3^-]}{dt} = \frac{[OH']^x > 3.5}{[J']^y > 5.6} K_c [J_3^-]^z \approx 3.$	<p>Zeitgesetz <i>X</i> = ?</p>

¹ Hingegen zeigt bereits die analoge Reaktion $BrOH + OH' \rightarrow Br' + BrO_3^-$ einen abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten (1.7).

² Bei der Reaktion $J_3^- \rightarrow JO_3^-$ ist das Gesagte für die Erhöhung von $[J']$ und $[E]$ und für die Erniedrigung von $[OH']$ und der Temperatur, bei der Reaktion $JOH \rightarrow JO_3^-$ bisher nur für die Erniedrigung von $[J']$ und Erhöhung von $[OH']$ erwiesen.

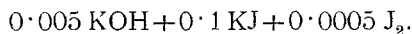
Das Zeitgesetz *B*.

Den auf die Aufdeckung des Zeitgesetzes *B* abzielenden, zunächst angestellten Versuchen lag folgender Gedankengang zugrunde. Die Ermittlung der Potenzen x , y und z wird durch die Elektrolytwirkung erschwert, weshalb letztere nach Möglichkeit verringert werden muß. Die Bedingungen, unter welchen die Jodatbildung nach Zeitgesetz *B* erfolgt, sind die der raschen Reaktionen. Man erreicht sie, wenn man entweder $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$ klein oder $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$ groß wählt.¹ Im ersten Falle ist die Elektrolytwirkung eine erhebliche, im zweiten eine geringe. Es wurde daher den letzteren Bedingungen der Vorzug gegeben. Alle die raschen Reaktionen waren nur meßbar, wenn $[\text{J}'_3]$ entsprechend klein angenommen wurde. Die kleine Jodkonzentration verursacht große Analysenfehler, wenn nicht die Bestimmungen in großen Flüssigkeitsproben vorgenommen werden. Es wurde darum von den Reaktionsgemischen Mengen bis zu 10 l hergestellt und für die einzelnen Bestimmungen 200 bis 1000 cm^3 verwendet.

Versuchsreihe

$$t = 21 \cdot 3.$$

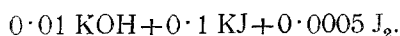
52. Versuch



$\Delta\phi$	c	$10^4 k_2$
—	9·612	—
11	7·445	27·5
12	6·118	24·3
20	4·904	20·2
51	3·462	16·7
180	1·164	13·8

¹ Würde man die rasche Reaktion durch ein großes $[\text{OH}']$ und ein kleines $[\text{J}']$ herbeiführen, so würde man in den Existenzbereich von JOH gelangen, was natürlich vermieden werden mußte.

53. Versuch



Δt	c	$10^4 k_2$
—	8.874	—
10	4.926	90.3
10	3.420	89.4
16	2.334	85.0
32	1.415	87.0

54. Versuch

wie Versuch 53 + 1 NaNO₃

Δt	c	$10^4 k_2$
—	7.894	—
6	5.140	113
10	3.303	108
20	1.946	106
31	1.217	99

55. Versuch

wie Versuch 53 + 3 NaNO₃

Δt	c	$10^4 k_2$
—	8.339	—
7	4.641	137
9	2.962	136
17	1.789	130
30	1.063	127

Die Koeffizienten von 52 zeigen ein merkliches Gefälle, das Reaktionsgemisch ist den Bedingungen nahe, unter welchen Zeitgesetz *C* merklichen Einfluß ausübt. Es war daher [OH'] zu erhöhen (Versuch 53). Die Werte des Versuches 53 zeigen zwar schon Konstanz, doch ergab die Lösung die Jodkaliumprobe. Es war also JOH zugegen. Die Gegenwart von unterjodiger Säure erhellt auch aus der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte. Man hat also auch in der Elektrolytwirkung einen Indikator, der das Vorhandensein von JOH anzeigt. Die Versuchsreihe tut dar, daß der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *B* bei großem [OH'] und großem [J'] ein äußerst engumgrenzter ist. Bei großer Hydroxylionkonzentration gelangt man demnach mit wachsender Jodionkonzentration aus dem Bereich des Zeitgesetzes *A* über den Bereich des Zeitgesetzes *B* sehr rasch in das Gebiet des Zeitgesetzes *C*.

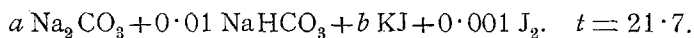
Dieser Sachverhalt ist nicht überraschend. Wir haben ja als Ursache des Zeitgesetzwechsels *B* → *C* die Änderung der Geschwindigkeit erkannt. Weil $y > x$, wird die Geschwindigkeit durch [J'] mehr beeinflusst als durch [OH']. Zuzufolge der bei

unseren Versuchen notwendig großen Jodionkonzentration ist die Geschwindigkeit relativ gering und eine weitere Verringerung derselben muß den Verlauf nach Zeitgesetz C herbeiführen.

Es wurde darum zu Versuchen mit kleinem $[\text{OH}']$ und kleinem $[\text{J}']$ übergegangen. Der Elektrolyteinfluß ist in diesem Falle erheblich und um ihn nach Möglichkeit zu eliminieren, mußte mit möglichst salzarmen Lösungen gearbeitet und für die Elektrolytwirkung eine Korrektur angebracht werden.

Es wurde von schwach alkalischen Lösungen ausgegangen und die Alkalinität bis zum Auftreten konstanter k_2 -Werte allmählich vergrößert.

Versuchsreihe



56. Versuch

$$a = 0.01, \quad b = 0.01$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	16.27	—
10	12.27	20.0
36	7.76	13.2
203	3.45	7.9

57. Versuch

$$a = 0.02, \quad b = 0.01$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	12.60	—
5	7.99	91.6
10	4.99	75.2
22	3.01	59.9

58. Versuch

$$a = 0.04, \quad b = 0.01$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	10.54	—
2	6.21	331
6	2.88	310
13	1.41	278

59. Versuch

$$a = 0.04, \quad b = 0.02$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	16.39	—
8	8.69	67.6
10	5.84	56.2
44	2.50	52.0

Die Geschwindigkeit des Versuches 58 liegt bereits an der Grenze der Meßbarkeit und dennoch ist die Konstanz der k_2 -Werte keine befriedigende. Es war daher $[\text{OH}']$ noch weiter zu vergrößern, dann mußte, um die Reaktion meßbar zu erhalten, auch $[\text{J}']$ erhöht werden (Versuch 59).

60. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.02$$

Δt	c	$10^4 k_2$
—	7.77	—
2	5.20	318
6	2.64	311
20	0.99	316

61. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.02$$

Δt	c	$10^4 k_2$
—	6.05	—
2	3.17	751
6	1.29	766
11	0.66	673

62. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.04$$

Δt	c	$10^4 k_2$
—	13.80	—
3	8.79	138
7	4.96	126
27	1.98	112

Die Konstanz der k_2 -Werte der letzten drei Versuche, deren Lösungen nach der Jodkaliumprobe frei von JOH waren, ist eine befriedigende. Aus den Integrationsmittelwerten der drei Versuche (315, 710 und 117) berechnen sich für die Potenzen von $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$ die Werte

$$x = 1.17.$$

$$y = 2.60.$$

Um den Einfluß der Elektrolyte auf die Werte von x und y zu untersuchen, wurden die Versuche 60, 61 und 62 bei Gegenwart von 1 NaNO_3 wiederholt.

63. Versuch

wie Versuch 60

Δt	c	$10^4 k_2$
—	12.89	—
3	8.13	151
6	4.87	137
20	2.23	122

64. Versuch

wie Versuch 61

Δt	c	$10^4 k_2$
—	5.42	—
2	3.53	494
7	1.62	477
12	0.83	490

65. Versuch

wie Versuch 62

Δt	c	$10^4 k_2$
—	14.26	—
3	10.09	96.6
15	4.44	84.1
30	2.21	75.8

Elektrolyte verzögern, ein Zeichen, daß der Bleichsauerstoff wesentlich in Form von Jod zugegen ist. Ferner zeigen die Koeffizienten von 63 und 65 gegenüber den korrespondierenden in elektrolytärmer Lösung ein stärkeres Gefälle, was wieder dafür spricht, daß Elektrolyte, indem sie verzögern, den Verlauf nach Zeitgesetz C herbeiführen. Berechnet man aus den gefundenen Maximalwerten die Potenzen von $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$, so erhält man

$$x = 1.71,$$

$$y = 2.35.$$

Vergleicht man diese Werte mit den in salzarmen Lösungen gefundenen ($x = 1.17$ und $y = 2.60$), so ergibt sich, daß Elektrolyte den Wert von x erhöhen und den von y erniedrigen. Wir haben daher für »elektrolytfreie Lösungen«

$$x < 1.17,$$

$$y > 2.60.$$

Berücksichtigen wir noch die schon früher gefundenen Grenzen $x < 1.8$ und $y < 3.3$, so können wir für elektrolytfreie Reaktionsgemische die abgerundeten Werte

$$x = 1,$$

$$y = 3,$$

$$z = 2$$

annehmen, welche Werte die größte Wahrscheinlichkeit für sich haben. Das Zeitgesetz B lautet daher

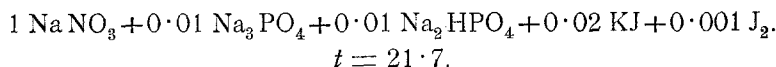
$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']}{[\text{J}'_3]^3} K_b [\text{J}'_3]^2.$$

Um ganz sicher zu gehen, wurde noch zur Ermittlung von x und y von Lösungen ausgegangen, in denen sich J'_3 neben JOH im analytisch meßbaren Gleichgewichte befand und die Konzentration von OH' schrittweise verringert, beziehungsweise die von J' schrittweise erhöht. Es wurde ferner festgestellt, bei welchen Reaktionsgemischen die Jodkaliumprobe eben nicht mehr eintrat, wobei sich zeigte, daß dieser Punkt mit dem

zusammenfiel, wo die k_2 -Werte ein Gefälle anzunehmen begannen. Es muß daraus geschlossen werden, daß der Konzentrationsbereich, innerhalb welchen die Jodatbildung lediglich nach Zeitgesetz B erfolgt, keinesfalls ein weiter ist.

Ausgegangen wurde von Versuch 48. Daß sich in der Lösung dieses Versuches JOH vorfindet, zeigt auch die Beschleunigung der Reaktion durch Elektrolyte.

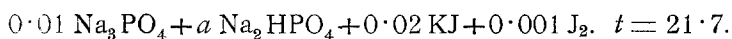
66. Versuch



$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	7.08	—
3	3.89	386
7	1.88	392
12	1.00	390

Zufolge des Elektrolytzusatzes ist der Koeffizient von 278 (Versuch 48) auf 392 (Versuch 66) gestiegen. Nach der in der dritten Abhandlung gegebenen Formel berechnet sich der Koeffizient von $[E]$, in guter Übereinstimmung mit dem seinerzeitigen Befund ($e = 0.01$), zu $e = 0.008$.

Versuchsreihe



67. Versuch

$$a = 0.02$$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	8.10	—
2	5.06	371
7	2.26	350
20	0.81	396

68. Versuch

$$a = 0.04$$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	8.89	—
6	3.00	368
6	1.84	350
12	1.03	356

69. Versuch

$$a = 0.08$$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	8.94	—
5	4.29	242
10	2.17	228
22	0.95	269

70. Versuch

$$a = 0.12$$

$\Delta \theta$	c	$10^4 k_2$
—	11.29	—
8	4.83	148
12	2.76	129
27	1.42	127

71. Versuch

$$a = 0.16$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	13.39	—
9	6.48	88.5
15	3.73	75.8
30	2.08	70.9

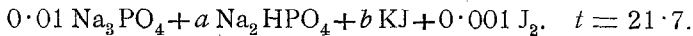
Übersicht 5.

Versuch	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	KJ	$10^4 k_2$	x
48	0.01	0.01	0.02	273	—
67	0.01	0.02	0.02	383	-0.5
68	0.01	0.04	0.02	358	+0.3
69	0.01	0.08	0.02	254	+0.5
70	0.01	0.12	0.02	148	+1.3
71	0.01	0.16	0.02	88	+1.8

Die Jodkaliumprobe trat zuletzt bei Versuch 69 auf. Wir haben dann, in guter Übereinstimmung mit unserem bisherigen Ergebnis ($x = 1$):

$$0.5 < x < 1.3.$$

Versuchsreihe



72. Versuch

$$a = 0.01, \quad b = 0.01$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	10.90	—
2	7.27	229
6	3.74	216
13	1.59	278

73. Versuch

$$a = 0.01, \quad b = 0.04$$

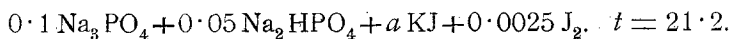
$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	11.34	—
3	6.69	204
6	3.77	193
20	1.53	194

74. Versuch

$$a = 0.02, \quad b = 0.05$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	14.61	—
5	7.53	129
10	3.98	118
20	2.12	110

Versuchsreihe



75. Versuch

$$a = 0.15$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	10.41	—
3	4.31	453
9	1.42	524

76. Versuch

$$a = 0.2$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	13.59	—
2	8.33	232
5	4.34	221
11	1.99	247

77. Versuch

$$a = 0.25$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	23.55	—
3	12.31	129
5	6.99	124
10	3.84	117

78. Versuch

$$a = 0.3$$

$\Delta\theta$	c	$10^4 k_2$
—	26.41	—
7	11.01	75.7
11	5.88	72.0
20	3.29	66.9

Übersicht 6.

Versuch	t	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	KJ	$10^4 k_2$	y
72	21.7	0.01	0.01	0.01	256	—
48	21.7	0.01	0.01	0.02	273	-0.1
73	21.7	0.01	0.01	0.04	195	+0.5
67	21.7	0.01	0.02	0.02	383	—
74	21.7	0.01	0.02	0.05	129	+1.2
75	21.2	0.1	0.05	0.15	507	—
76	21.2	0.1	0.05	0.20	238	+2.62
77	21.2	0.1	0.05	0.25	129	+2.64
78	21.2	0.1	0.05	0.30	76	+2.92

Die Grenze lag zwischen Versuch 77 und 78. Wir haben daher

$$2.64 < y < 2.92.$$

Zufolge der Elektrolytwirkung wird y etwas zu klein gefunden. Für elektrolytfreie Lösungen kann $y = 3$ gesetzt werden.

Die folgenden Versuche gelten der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten. Sie wurden mit Lösungen an- gestellt, in welchen nach den eben gemachten Erfahrungen die Jodatbildung wesentlich nach Zeitgesetz B verläuft.

79. Versuch

wie Versuch 60. $t = 15 \cdot 1$.

$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	15·06	—
8	6·85	99·5
10	4·21	91·5
31	2·01	83·9

Versuchsreihe



80. Versuch

 $t = 24 \cdot 7$

$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	11·58	—
3	6·23	247
7	3·08	235
20	1·30	222

81. Versuch

 $t = 20 \cdot 1$

$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	13·25	—
5	7·53	115
10	4·25	103
30	1·99	89

82. Versuch

 $t = 30 \cdot 6$

$\Delta \vartheta$	c	$10^4 k_2$
—	7·01	—
2	3·69	642
6	1·50	660
16	0·55	720

Übersicht 7.

Versuch	Δt	τ_b aus den Maximal- werten von k_2	τ_b aus den Integrations- mittelwerten
60 und 79....	21·7—15·1	5·82	6·91
80 > 81....	24·7—20·1	5·27	6·70
82 > 80....	30·6—24·7	6·13	6·66
		5·74	6·76

Die Werte von τ_b fallen innerhalb der im vierten Abschnitt festgelegten Grenzen. Als Endergebnis wollen wir den abgerundeten Wert annehmen:

$$\tau_b = 6.$$

Zur Berechnung des für 25° geltenden numerischen Wertes von K_b des Zeitgesetzes B ziehen wir Versuch 80 heran, dessen Temperatur ($t = 24.7$) 25° C. am nächsten liegt. Der Integrationsmittelwert lautet

$$10^4 k_2 = 228.$$

In elektrolytfreien Lösungen würde dieser Wert, was ein Vergleich der Versuche 60 und 63 lehrt, nur um wenig größer ausfallen. Berücksichtigt man die durch den schwachen Gang der Koeffizienten angedeutete Nähe des Zeitgesetzes C , welche, was aus dem Späteren hervorgehen wird, eine größere Geschwindigkeit bedingt, so wäre k_2 um wenig zu verringern. Die beiden möglichen Fehler dürften sich ungefähr die Wage halten. Rechnen wir auf absolute Einheiten der Konzentration um, so wird

$$\begin{aligned} k_2 \text{ neu} &= k_2 \text{ alt} \times 2 \times 10^4, \\ k_2 &= 456 \end{aligned}$$

und für $t = 25$ und $\tau_b = 6$

$$k_2 = 481.$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung

$$K_b = \frac{k_2 [J']^3}{[\text{OH}']}$$

und für $[J']$ und $[\text{OH}']$ die Werte des Versuches 80

$$[J'] = 2 \times 10^{-2} \text{ und } [\text{OH}'] = 1.8 \times 10^{-3},$$

so wird $K_b = 2.15$ oder rund

$$K_b = 2.$$

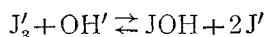
Für elektrolytfreie Lösungen und 25° C. lautet also das Zeitgesetz B

$$-\frac{d[J'_3]}{dt} = 2 \frac{[\text{OH}']}{[J']^3} [J'_3]^2.$$

Der Wert von K_b ändert sich der Größenordnung nach nicht, wenn er unter Zuhilfenahme des Temperaturkoeffizienten 6 aus den anderen Versuchen, die für x und y die ungefähren Werte 1 und 3 ergeben, berechnet wird. Eine über die Größenordnung hinausgehende Genauigkeit darf in Hinblick auf die der Ermittlung von K_b sich entgegenstellenden Schwierigkeiten gar nicht erwartet werden.

Mechanismus zum Zeitgesetz B.

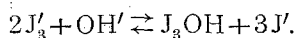
Der abnorme Temperaturkoeffizient, die hohe Reaktionsordnung und namentlich der Umstand, daß die Geschwindigkeit einer potenzierten Konzentration verkehrt proportional ist, machen es wahrscheinlich, daß dem Vorgang, dessen Geschwindigkeit eigentlich gemessen wird, ein sich momentan einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist. Am nächstliegenden ist die Annahme, daß sich aus J'_3 und OH' sehr rasch JOH bildet:



und daß die Reaktion, nach welcher JOH weiterreagiert, für den ganzen Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

Vergleichen wir diese Annahme mit der bezüglich des Mechanismus zum Zeitgesetz A gemachten, so ergibt sich, daß von den beiden Formen, in welchen der Bleichsauerstoff in Jodlaugen zugegen sein kann und die miteinander durch das Jod-Hypoioditgleichgewicht verknüpft sind, diejenige Form, die im Reaktionsgemisch zu dem kleineren Anteil vorhanden ist, geschwindigkeitsbestimmend reagiert.

Ebenso wie wir seinerzeit aus reaktionskinetischen Gründen zur Annahme gezwungen waren, daß Jod mit überschüssigem JOH unter Bildung von J_3OH zusammentritt, müssen wir auch im vorliegenden Falle die Annahme machen, daß sich JOH mit überschüssigem Jod unter Bildung von J_3OH umsetzt. Das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht hat dann die Form



Gemessen wird die Geschwindigkeit

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k[J_3OH]$$

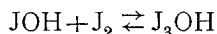
und führen wir in diese Gleichung für $[J_3OH]$ den Gleichgewichtswert

$$\frac{[J'_3]^2[OH']}{[J_3OH][J']^3} = K$$

ein, so erhalten wir — im Einklang mit dem experimentellen Ergebnis

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{k[J'_3]^2[OH']}{K[J']^3} = K_b \frac{[J'_3]^2[OH']}{[J']^3}.$$

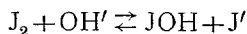
Es geht also auch aus dem Resultat der vorliegenden Arbeit die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines dem Trijodiongleichgewicht analogen Gleichgewichtes



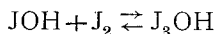
hervor.

Sowohl im Falle der Reaktion $JOH \rightarrow JO'_3$, als auch im Falle der Reaktion $J'_3 + OH' \rightarrow JO'_3$ geht dem langsamen, meßbaren Vorgang die Bildung von J_3OH nach einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht voraus und der weitere Zerfall von J_3OH ist für beide Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. In der Kinetik der Jodlaugen — wenigstens soweit es sich um die Reaktionen handelt, nach welchen die Jodatbildung eine sehr rasche ist — fällt also der »untertrijodigen Säure«¹ eine ganz hervorragende Rolle zu.

Es ist mir eine Ehrenpflicht, mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, daß bereits im Jahre 1862 E. Lenssen und J. Löwenthal² die Rolle, die den Gleichgewichten



und



¹ Vgl. A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Zeitg., 33 (1909), 1184 und 1193.

² Journ. prakt. Chemie, 86 (1862), 216.

in den Jodlaugen zufällt, klar erkannt und den Mechanismus der Jodatbildung auf Grund einiger weniger chemisch-analytischer Versuche außerordentlich präzise beschrieben haben.

Ich kann es mir nicht versagen, die hierauf bezugnehmenden Stellen der klassischen Arbeit, deren Schöpfer ihrer Zeit um ungefähr ein halbes Jahrhundert voraus waren, wörtlich wiederzugeben, wobei ich des besseren Verständnisses halber die Äquivalentformeln der Originalabhandlung durch die neueren Formeln ersetze.

Nachdem die Analyse die Existenz der Verbindung J_3OH ergeben hat, heißt es in der Arbeit von Lenssen und Löwenthal weiter:

»Diese Formel J_3OH , welche der chemischen Welt auf den ersten Blick vielleicht wenig behagen wird, verliert ihr wunderliches Aussehen gänzlich, wenn man dieselbe etwas genauer ins Auge faßt. Wir sind der Meinung, daß diese Verbindung ihren rationellen Ausdruck hat in der Formel $JOH.J_2$. Ohne diese zwei Äquivalente Jod, die durch Chlor zum Teil ersetzt werden können, kann die Verbindung JOH nicht existieren.¹ (Fußnote: Dennoch beweist das Nichteintreten der Amylonreaktion, daß der Körper J_3OH nicht aus JOH und J_2 nebeneinander besteht. Es existiert zwischen JOH und J_2 ein gewisser Zusammenhang...) Alle Reaktionen lassen sich dann begreifen, indem die Reaktionen des Jods bei Gegenwart dieser Verbindung markiert sind.«

»In saurer sowie in alkalischer Lösung zerfällt die unterjodige Säure sofort, wenn irgendein Agens zugesetzt wird, welches das Jod hinwegnimmt. In alkalischer Lösung bildet die Verbindung $JOH.J_2$ sofort ein Salz, JOK , was nur solange existiert, als die zwei Äquivalente Jod sich im freien Zustand halten können; sobald das Alkali so stark im Überschuß ist, daß das Jod damit in Verbindung treten muß, so beginnt auch gleichzeitig die Verbindung JOK in JO_3K und JK zu zerfallen. Dasselbe findet statt, wenn in der alkalischen Lösung das freie Jod durch Benzol, $SnCl_2$, SO_2 usw. beseitigt wird. Sogar die Stärkelösung ist in der alkalischen Lösung fähig, das freie Jod zu entziehen. Auch durch längere Berührung des anfangs freien Jods mit dem Alkali tritt allmählich Zersetzung des JOK ein, indem das freie Jod sich den Ansprüchen des Alkalis nicht mehr entziehen kann. Ebenso unterstützt Wärme die JO_3K -Bildung, indem sie die Wirkung des Alkalis erhöht. Der Prozeß, der stattfindet, wenn Jod und Alkali sich treffen, ist wieder in der ersten Phase $2NaOH + 2J_2 = JNa + JONa.J_2 + H_2O$. Das überschüssige Alkali entzieht nur langsam diese zwei Äquivalente Jod und dann gehen in der zweiten Phase zwei Prozesse nebeneinander, und zwar:

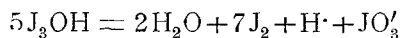
1. die Wiederholung des ersten Prozesses zwischen Jod und $NaOH$,
2. der Prozeß $3JONa = JO_3Na + 2JNa$ «.

¹ Gemeint ist in saurer oder schwach alkalischer (Na_2CO_3)-Lösung. [A. S.]

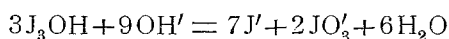
»Da bei (2) Jodnatrium entsteht und dieses mit noch vorhandenem JONa nur dann zusammen existieren kann, wenn die Flüssigkeiten stark alkalisch sind, so wirkt der Prozeß (2) wieder hemmend zurück auf den ersten. Wir werden auf den Konflikt der verschiedenen Affinitäten unten zurückkommen.«

Aus dem vorhergehenden Text ist zu entnehmen, daß Lenssen und Löwenthal mit »Alkali« ein schwaches Alkali, wie Na_2CO_3 oder NaHCO_3 , meinen. Es sind dies Versuchsverhältnisse, unter welchen die Jodatbildung wesentlich nach Zeitgesetz *B* verläuft. Der diesem Zeitgesetz zugeordnete Chemismus deckt sich vollkommen mit der Auffassung von Lenssen und Löwenthal, in welcher auch auf die die Jodatbildung hemmende Wirkung der Jodide hingewiesen wird.

Im Einklang mit Lenssen und Löwenthal steht ferner die von mir bei anderer Gelegenheit¹ gemachte Beobachtung, daß in saurer Lösung J_3OH relativ beständig ist, daß aber der Zerfall nach



sofort eintritt, wenn man zur Lösung ein Jodreduktionsmittel setzt oder mit Chloroform u. dgl. das Jod ausschüttelt. Durch die gleichen Mittel wird der in alkalischer Lösung an sich langsame Zerfall



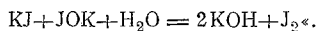
außerordentlich beschleunigt. Auch C. Friedheim² hat feststellen können, daß die Jodatbildung in einer aus J_2 , KJ und Na_2CO_3 bereiteten Lösung rascher vorwärts schreitet, wenn man mit Chloroform ausschüttelt. Die von ihm gegebene Erklärung, wonach die Jodatbildung »durch die beim Ausschütteln bewirkte innigere Vermischung bedingt werde«, ist (neben einigen anderen in seiner Arbeit gezogenen Schlüssen) allerdings unverständlich.

¹ A. Skrabal, Chem. Zeitung, 29 (1905), 550, und A. Skrabal und F. Buchta, l. c.

² Zeitschr. anorgan. Chemie, 4 (1893), 145.

Noch deutlicher wird der ganze Komplex der Erscheinungen in Jodlaugen von Lenssen und Löwenthal im folgenden beschrieben:

»Es ist schon oben gezeigt worden, daß, wenn man zu einer alkalischen¹ Lösung, die JOH enthält, Zinnsalz (Zinnchlorür [A. S.]) zufügt, der größte Teil der Säure (unterjodige Säure [A. S.]) zu JO₃H und JH zerfällt und nur ein kleiner Teil Jod durchs SnCl₂ gemessen wird. Wurde dagegen vor dem Zusatz des SnCl₂ Jodkalium zugesetzt, so wird ein Teil des JONa zerlegt, indem Jod in Freiheit gesetzt wird. Es konnte nun eine größere Menge Jod durch das Zinnchlorür gemessen werden. Diese Menge freien Jodes steigt mit dem Zusatz des Jodkaliums. Die unterjodige Säure kann also in alkalischer Lösung neben Jodkalium, wenn es eine gewisse Grenze überschreitet, nicht mehr existieren — die JO₃H zerlegt sich in alkalischer Lösung nicht mit KJ — und um so mehr JOH wird zerlegt, als mehr Jodkalium vorhanden. Die Zersetzung entspricht der Formel



»Es wird also hierbei Alkali in Freiheit gesetzt, was nicht mehr aufs Jod einwirken kann, weil eben Jodkalium, wie oben gezeigt worden, das freie Jod gegen die Wirkung des Alkalis schützt, oder vielmehr die Entstehung neuer Mengen JOH (durch Alkali und Jod) nicht zuläßt.«

»Es ist in einer solchen Flüssigkeit daher ein Gleichgewichtszustand zwischen den Körpern NaOH, J₂, JOH und KJ entstanden, der aber nur einer geringen Erschütterung bedarf, um neue Reaktionen zu veranlassen.«

»So wird die hemmende Wirkung des Jodkaliums auf die Reaktion des Alkalis auf Jod paralytisiert durch Zusatz von fernerm Alkali. Dies reagiert auf die Stabilität der JOH und schützt durch seine Masse die unterjodige Säure gegen die Angriffe des Jodkaliums und zwingt zugleich das freie Jod mit dem Alkali selbst in Wechselwirkung zu treten.«

»Dieser Prozeß, der vor sich geht, wenn Jod und Alkali sich treffen, und der wahrscheinlich auch stattfindet, wenn Chlor und Brom zu den Alkalien zugefügt werden, enthält im ersten Akt, wenn das Alkali vorwaltet, die Körper KJ, J₂, KOH und JOK nebeneinander, daher die alkalische Reaktion, daher der Jodgeruch, daher die Reaktion auf freies Jod.«

»Die Reaktionen dieser vier Körper gehen nun weiter durch folgende Umstände getrieben.«

»1. Zeit. Durch längeres Zusammensein von Jod und Kali werden beide allmählich zur Vereinigung gezwungen und infolge dessen wird die Verbindung JOK, die ohne freies Jod nicht lange existieren kann, zur Zersetzung veranlaßt, nach der Gleichung $3\text{JOK} = \text{JO}_3\text{K} + 2\text{JK}$.«

»2. Alkali. Das Kali, indem es Jod bindet, erzeugt zugleich Jodkalium. Dieses wirkt wieder zersetzend auf einen Anteil primären JOK. Zugleich

¹ Gemeint ist wieder NaHCO₃. [A. S.]

wirkt das Alkali aber auch auf die Stabilität der unterjodigen Säure, daher auch bei sehr großem Überschuß von Alkali das JOK ohne Gegenwart von freiem Jod vorübergehend existieren kann.¹

»3. Wärme. Indem die Wärme die Affinität des Alkalis erhöht, wirkt sie gleichbedeutend mit dem Fall 2.«

»4. Jod veranlaßt nur die Wiederholung der angeführten Prozesse.«

»5. Setzt man während dieser Vorgänge irgendein Reagens zu, was den Gleichgewichtszustand jener Körper nur im geringsten stört, so wird dadurch der Endprozeß, d. h. die Bildung von Jodkalium und jodsauerm Kali, bedeutend beschleunigt.«

»Der ganze Prozeß ist, wie man sieht, ein fortwährender Wechsel von Störung und Wiederherstellung eines Gleichgewichtszustandes.«

Von keinem späteren Forscher ist der Schleier, der über die Natur der Bleichlaugen und den Chemismus der sich in ihnen abspielenden Vorgänge gebreitet ist, mehr gelüftet worden, wie von jenen beiden klassischen Beobachtern. Die Arbeit der letzteren ist noch bewundernswerter, wenn man erwägt, daß sie zu einem Zeitpunkt erfolgte, zu welchem mit den Begriffen »Massenwirkung«, »chemisches Gleichgewicht«, »Reaktionsgeschwindigkeit«, »Reaktionsweg« usw. keine oder nur unzulängliche Vorstellungen verknüpft waren, wenn man erwägt, daß sie bereits in das erste Jahr nach der Entdeckung der Hypojodite durch C. F. Schönbein² fällt und daß Lenssen und Löwenthal ihre Schlüsse lediglich auf qualitativen Versuchen und einigen Titrationen aufbauten. Die Arbeit der beiden Forscher bestärkt in der Überzeugung, daß die letzte Aufgabe der chemischen Kinetik, die Aufdeckung des Reaktionsweges oder des Mechanismus chemischer Vorgänge, durch Zeitversuche allein kaum zu lösen sein wird.

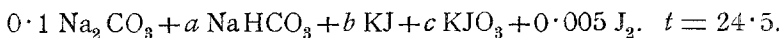
¹ Es ist dies die einzige Stelle, an welcher von der Natur und dem Verhalten der stark alkalischen Jodlaugen die Rede ist und wo es sich um den Verlauf der Reaktion $\text{JOK} \rightarrow \text{JO}_3\text{K}$ als Bruttovorgang handelt. Mit den Worten: »vorübergehend existieren kann« ist — in moderner Sprache — gesagt, daß KJO zwar nicht energetisch, doch kinetisch hinreichend stabil ist.

² Journ. prakt. Chemie, 84 (1861), 385.

Das Zeitgesetz C.

Die Reaktionen, welche diesem Zeitgesetz unterliegen, verlaufen äußerst träge. Zur Ermittlung der Potenzen x , y und z wurde von folgenden Versuchen, die einer Ausdehnung der Versuche der Übersicht 1 nach der Seite der langsamen Reaktion gleichkommen, ausgegangen.

Versuchsreihe



83. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1, c = 0.02$$

$\Delta\theta$	c	$10^{10} k_3$
—	136.06	—
27	132.16	592
65	123.53	650
186	107.34	573
—	89.18	—
497	76.88	432
—	72.83	—
581	64.50	446
—	55.90	—
530	53.10	330

84. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1, c = 0.16$$

$\Delta\theta$	c	$10^{10} k_3$
—	139.47	—
65	128.75	684
243	105.46	575
171	95.48	630

85. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.2, c = 0.02$$

$\Delta\theta$	c	$10^{10} k_3$
—	137.88	—
616	135.42	16
—	130.42	—
610	128.47	13

86. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.1, c = 0.02$$

$\Delta\theta$	c	$10^{10} k_3$
—	140.94	—
90	138.96	81
243	134.04	80
168	131.33	69

Ein Vergleich von 83 und 84 lehrt, daß Jodat ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist. Aus den Maximalwerten von k_3 berechnet sich $x = 3.0$ (Versuch 83 und 86) und $y = 5.3$ (Versuch 83 und 85). Die Koeffizienten dritter Ordnung zeigen ein deutliches Gefälle, woraus auf $z > 3$ geschlossen werden könnte. Es ist jedoch zu bedenken, daß in Hinblick auf

die hohen numerischen Werte von x und y die Konzentration von OH' und J' unter den Bedingungen der Versuche nicht mehr als konstant angenommen werden kann. Weil beschleunigendes Hydroxylion während des Reaktionsverlaufes verbraucht, verzögerndes Jodion gebildet wird, kann das Gefälle der k_3 -Werte sehr wohl auf die Inkonstanz von $[\text{OH}']$ und $[J']$ zurückgeführt werden, was durch eine einfache Rechnung dargetan werden könnte.

Zufolge dieser Sachlage und namentlich des Umstandes, daß man bei Versuch 85 bereits an der Grenze der Meßbarkeit¹ angelangt war, mußte die Methode von Harcourt und Esson verlassen und die von W. Lash Miller² erdachte und zuerst von W. C. Bray³ erprobte Methode der konstanten Geschwindigkeit als die im vorliegenden Falle allein verwendbare herangezogen werden.⁴

Nach dieser für langsame Reaktionen wie geschaffenen Methode wird die laufende Konzentration c groß und damit konstant gewählt. Zur Ermittlung der geringen Abnahme, die c mit der Zeit erfährt, wurde von dem Reaktionsgemisch eine Probe (100 cm^3) gezogen und diese mit einer überschüssigen Menge einer starken As_2O_3 -Lösung versetzt. Letztere wurde der Vorratsflasche mit Hilfe einer genauen Pipette entnommen. Der Überschuß an As_2O_3 wurde mit einer $1/100$ -normalen Jodlösung gemessen. Da es sich lediglich um die Ermittlung von Δc handelt, brauchte die starke As_2O_3 -Lösung gegen die schwache Jodlösung nicht eingestellt zu werden. Der Versuch 87 zeigt, daß die Geschwindigkeit tatsächlich hinreichend konstant ist.⁵

¹ Die k_3 -Werte von Versuch 85 sind schon sehr ungenau.

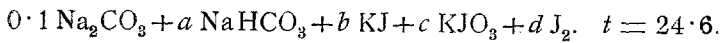
² W. Lash Miller, Harcourt and Esson's Idea in Chemical Mechanics. Separatum aus »The Transaction of the Royal Society of Canada, 1909«. Die Arbeit ist im Chem. Zentralblatt nicht referiert worden.

³ Journ. phys. Chemie, 7 (1903), 92.

⁴ Die gewöhnlichen Mittel, um eine langsame Reaktion meßbar zu gestalten, wie Erhöhung der Temperatur usw., versagen im gegebenen Falle, weil sie den Verlauf nach Zeitgesetz B herbeiführen. Es mußte unbedingt die langsame Reaktion gemessen werden.

⁵ Die geringen Schwankungen liegen innerhalb der Versuchsfehler der Analysenmethode.

Versuchsreihe



87. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.225,^1 \quad c = 0.02, \quad d = 0.025$$

$\Delta \vartheta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v = \frac{-\Delta c}{\Delta \vartheta}$
—	14.18	—	—
90	16.74	2.56	0.028
235	21.43	4.69	0.020
290	26.87	5.44	0.019
Mittelwert ²			0.0206

88. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.25, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	$A-c$	$-\Delta c$	v
—	66.72	—	—
60	74.79	8.07	0.135

89. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.25, \quad c = 0.16, \quad d = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	$A-c$	$-\Delta c$	v
—	69.21	—	—
73	81.62	12.41	0.170

90. Versuch

$$a = 0.4, \quad b = 0.25, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	$A-c$	$-\Delta c$	v
—	69.02	—	—
463	78.30	9.28	0.020

91. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.45, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	$A-c$	$-\Delta c$	v
—	72.20	—	—
504	75.50	3.30	0.00655

¹ Bei der Wahl von KJ mußte auf die Bildung von KJ₃ Bedacht genommen werden.

² Nach der Formel $\frac{\Sigma(-\Delta c)}{\Sigma(\Delta \vartheta)}$ berechnet. Es entspricht dieser Mittelwert von v dem »Integrationsmittelwert« der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Die Versuche 88 und 89 lehren, daß Jodation, dessen Konzentration in Versuch 89 achtmal so groß als bei Versuch 88 gewählt wurde, die Geschwindigkeit nicht beeinflusst, daß also auch der Charakter des Reaktionsverlaufes durch die Nähe des Jod-Jodatgleichgewichtes nicht tangiert wird. Die Potenzen von $[\text{OH}']$, $[\text{J}']$ und $[\text{J}'_3]$ berechnen sich zu

$$x = 3 \cdot 1,$$

$$y = 4 \cdot 7,$$

$$z = 2 \cdot 7,$$

woraus wir auf $x > 3 \cdot 1$, $y > 4 \cdot 7$ und $z > 2 \cdot 7$ schließen können. Der gefundene Wert von $z = 2 \cdot 7$ spricht für die Richtigkeit unserer Annahme, daß das Gefälle der Koeffizienten dritter Ordnung bei den Versuchen 83 bis 86 mit der Inkonstanz von $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$ zusammenhängt.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[\text{JO}'_3]$ läßt eine wesentliche Verbesserung der Analysenmethode zu, indem man den Fortschritt der Reaktion nicht aus der Abnahme von $[\text{J}'_3]$, sondern aus der Zunahme von $[\text{JO}'_3]$ ermittelt. Zu diesem Behufe wurde der Bleichsauerstoff des Reaktionsgemisches mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd vernichtet, der Überschuß an letzterem durch anhaltendes Kochen zerstört und das gebildete Jodat, das nach dem Ansäuern der Probe unter Jodausscheidung reagiert, mit $1/100$ -normaler Thiosulfatlösung gemessen. Es zeigte sich bei diesem Verfahren des Fixierens des Reaktionsgemisches, daß unter den gewählten Bedingungen die Reaktion zwischen Bleichsauerstoff und Hydroperoxyd sehr träge verläuft, daß sie aber zu einer momentanen wird, wenn man nach dem Zusatz von H_2O_2 die Alkalinität der Lösung durch Zugabe von wenigen Kubikzentimetern Alkalilauge erhöht.¹ Dieses Fixierverfahren setzt voraus:

1. daß in den gekennzeichneten Lösungen die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Bleichsauerstoff sehr viel rascher erfolgt als die Jodatbildung,

¹ Es kann danach geschlossen werden, daß die Bedingungen, unter welchen die Jodatbildung rasch erfolgt, auch für den Verlauf der Reaktion zwischen Bleichsauerstoff und Hydroperoxyd günstig sind.

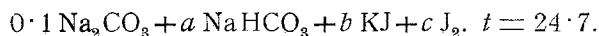
2. daß H_2O_2 in alkalischer Lösung auf $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ nicht einwirkt.

Zur Prüfung von (1) wurde eine Jodjodkaliumlösung mit H_2O_2 , dann mit KOH versetzt. Nach dem Verkochen des überschüssigen H_2O_2 wurde angesäuert. Es trat keine nachweisbare Jodausscheidung ein, was der Fall sein würde, wenn sich Jodat gebildet hätte.

Zur Prüfung von (2) wurde eine bekannte Menge von KJO_3 der Reihe nach mit KJ , H_2O_2 und KOH versetzt. Nach dem Verkochen von H_2O_2 wurde angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen. Der Verbrauch entsprach dem Wirkungswert des angewandten Jodats. In Übereinstimmung mit dem Befund von S. Tanatar¹ war damit bewiesen, daß H_2O_2 Jodat nicht reduziert.

Die folgende Versuchsreihe entspricht der vorhergehenden. Ihre Resultate sind jedoch in Hinblick auf die bessere Analysenmethode weit genauer und verlässlicher.

Versuchsreihe



92. Versuch

$$a = 0 \cdot 2, \quad b = 0 \cdot 225, \quad c = 0 \cdot 025$$

$\Delta \vartheta$	c	Δc	$v = \frac{\Delta c}{\Delta \vartheta}$
—	1·05	—	—
293	6·85	5·80	0·020
288	12·90	6·05	0·021

93. Versuch

$$a = 0 \cdot 2, \quad b = 0 \cdot 25, \quad c = 0 \cdot 05$$

$\Delta \vartheta$	c	Δc	v
—	1·30	—	—
60	8·45	7·15	0·12
216	30·75	22·30	0·10

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 32 (1899), 1013, und 33 (1900), 305.

94. Versuch

$$a = 0.4, b = 0.25, c = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	c	Δc	v
—	1.65	—	—
470	6.95	5.30	0.011

95. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.45, c = 0.05$$

$\Delta \vartheta$	c	Δc	v
—	1.75	—	—
482	3.15	1.40	0.0029

Aus den vier Versuchen berechnen sich für die Potenzen von Hydroxylion, Jodion und Trijodion die Werte

$$x = 3.4,$$

$$y = 5.4,$$

$$z = 2.6.$$

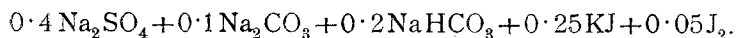
Die Werte sind untere Grenzen und machen folgende Exponenten wahrscheinlich: $x = 4$, $y = 6$, $z = 3$. Ändern wir den gefundenen Wert von $z = 2.6$ auf $z = 3$, welche Potenz nach allen Versuchen äußerst wahrscheinlich ist, und die übrigen proportional, so wird tatsächlich $x = 4.0$ und $y = 6.2$.

Diese Grenzwerte der Potenzexponenten werden praktisch erreicht, wenn die Geschwindigkeit durch Elektrolytzusatz noch weiter verringert wird.

Versuchsreihe

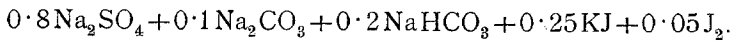
$$t = 24.7.$$

96. Versuch



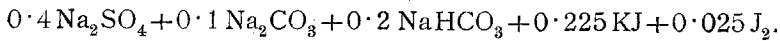
$\Delta \vartheta$	c	Δc	v
—	2.05	—	—
67	4.80	2.75	0.041
254	14.85	10.05	0.040

97. Versuch



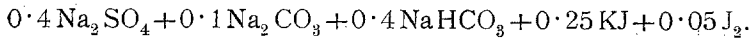
$\Delta\vartheta$	c	Δc	v
—	3·00	—	—
462	11·40	8·40	0·018

98. Versuch



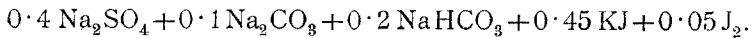
$\Delta\vartheta$	c	Δc	v
—	1·72	—	—
573	4·42	2·70	0·0047

99. Versuch



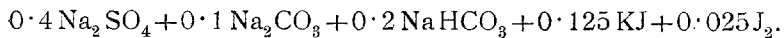
$\Delta\vartheta$	c	Δc	v
—	1·74	—	—
589	3·02	1·28	0·0022

100. Versuch



$\Delta\vartheta$	c	Δc	v
—	0·76	—	—
632	1·20	0·44	0·0007

101. Versuch



$\Delta\vartheta$	c	Δc	v
—	1·70	—	—
20	7·34	5·64	0·28
30	15·73	8·39	0·28
30	23·26	7·53	0·25

Die Versuche 93, 96 und 97 zeigen die Verzögerung der Reaktion zufolge Elektrolytwirkung. Die Werte von x , y und z berechnen sich aus den Versuchen 96, 98, 99, 100 und 101 zu

$$x = 4\cdot2,$$

$$y = 5\cdot9,$$

$$z = 3\cdot1.$$

Die Abweichungen dieser Zahlen von den Werten 4, 6 und 3 für x , y und z gehen über die unvermeidlichen Versuchsfehler nicht hinaus. Wir können daher dem Zeitgesetz C folgende Form geben:

$$\frac{-d[J'_3]}{dt} = \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J]^6} K_c. \quad 1$$

Die Reaktion ist also dreizehnter Ordnung, wenn man unter der Ordnung einer Reaktion die Summe der Potenzexponenten, ohne Rücksicht auf deren Vorzeichen² versteht. Der extremste, mit Sicherheit beobachtete Fall war bisher der einer Reaktion achter Ordnung.³

Berechnet man nach diesem Zeitgesetz den Wert von K_c , so gilt für die Versuche nach Harcourt und Esson

$$K_c = \frac{k_3 [J]^6}{[OH']^4}$$

und für die Versuche nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit

$$K_c = \frac{v [J]^6}{[OH']^4 [J'_3]^3}.$$

Wählen wir für k_3 und v die absoluten Einheiten (Minuten und Mole pro Liter), so berechnen sich diese Größen aus den gefundenen Versuchswerten nach den Formeln

$$k_3 \text{ abs.} = k_3 \text{ vers.} \times (2 \times 10^4)^2,$$

$$v \text{ abs.} = \frac{v \text{ vers.}}{2 \times 10^4}.$$

Die Übersicht 8 enthält die aus einer Anzahl von Versuchen, die bei ungefähr gleicher Temperatur (24·5 bis 24·7) ausgeführt und darum vergleichbar sind, berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten.

¹ Durch die Schreibweise der Formel soll angedeutet werden, daß bei der Aufdeckung des Zeitgesetzes $[OH']$, $[J'_3]$ und $[J]$ konstant gehalten wurden.

² Bringt man $[J]$ in den Zähler, so wird $y = -6$.

³ R. Luther und F. H. Mac Dougall, Zeitschr. physik. Chemie, 62 (1908), 199.

Übersicht 8.

Versuch	$10^4 [\text{OH}^+]$	$[\text{J}]$	$[\text{J}_5]$	$10^7 k_0$ vers.	k_0 abs.	v vers.	$10^4 v$ abs. ¹	v abs. für $[\text{J}_5] = 1$	$10^{-10} K_c$
1	3.3	0.1	0.005	46	1840	—	2.3	1800	15
3	6.6	0.2	0.005	11	436	—	0.56	450	15
83	1.7	0.1	0.005	0.65	26	—	0.032	26	3.1
85	1.7	0.2	0.005	0.016	0.64	—	0.0008	0.64	4.9
93	0.83	0.2	0.05	—	—	0.12	0.06	0.048	6.4
100	0.83	0.4	0.05	—	—	0.0007	0.00035	0.00028	2.4

In guter Übereinstimmung ergibt sich für K_c die Größenordnung 10^{11} , obwohl die Geschwindigkeit, von welcher das Zeitgesetz wesentlich abhängig ist, bei den einzelnen Versuchen außerordentlich verschieden ist.² Der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes C ist daher ein relativ großer, ganz im Gegensatz zu dem geringen Bereich des Zeitgesetzes B . Offenbar wäre letzterer auch ein größerer, wenn nicht der Reaktion $\text{J}_5 + \text{OH}^+ \rightarrow \text{JO}_5^+$ nach der Seite des raschen Verlaufes durch das Jod-Hypoiodidgleichgewicht eine Grenze gesetzt wäre.

¹ Berechnet für die jeweilige Anfangskonzentration von Trijodion.

² Sie fällt, wie die Zahlen der achten Kolonne zeigen, auf den 10000. Teil des ursprünglichen Wertes herab. Es sind dies die tatsächlich gemessenen Geschwindigkeiten. Die auf gleiche Jodkonzentration bezogenen Geschwindigkeiten sind noch weit mehr verschieden (Kolonne 9).

Die nachstehenden Versuche gelten der Ermittlung des dem Zeitgesetz C zukommenden Temperaturkoeffizienten.

102. Versuch.

Das Reaktionsgemisch des Versuches 93. $t = 20 \cdot 1$.

$\Delta \phi$	c	Δc	v
—	0·65	—	—
320	9·12	8·47	0·0265
303	16·60	7·48	0·0247

103. Versuch.

Das Reaktionsgemisch des Versuches 92. $t = 30 \cdot 6$.

$\Delta \phi$	c	Δc	v
—	2·65	—	—
120	16·82	14·17	0·118
220	39·45	22·63	0·103

Aus Versuch 93 und 102 berechnet sich $\tau_c = 26 \cdot 2$, aus Versuch 92 und 103 $\tau_c = 20 \cdot 6$. Eine über die erste Zifferstelle hinausgehende Übereinstimmung durfte nicht erwartet werden. Die Werte fallen innerhalb der weiter oben festgesetzten Grenzen $14 \cdot 6 < \tau_c < 32 \cdot 5$. Als Mittel wollen wir den abgerundeten Wert annehmen:

$$\tau_c = 23.$$

Soweit ich übersehe, ist dies der höchste Temperaturkoeffizient, welcher bisher ermittelt wurde.¹

Zur Berechnung des numerischen Wertes von K_c für elektrolytfreie Lösungen und 25°C . bedienen wir uns des Versuches 93, dessen konstante Geschwindigkeit

$$v = 0 \cdot 12$$

gefunden wurde. Aus diesem Werte und den der Versuche 96 und 97 ergibt sich durch graphische Extrapolation (Elektrolytkonzentration als Abszisse und v als Ordinate) für elektrolytfreie Lösungen ungefähr

$$v = 0 \cdot 25.$$

¹ Vgl. M. Trautz und K. Th. Volkmann, Zeitschr. physik. Chemie, 64 (1908), 53.

In absoluten Einheiten wird $v = 1.25 \times 10^{-5}$ und für die Temperatur 25°C . ($\tau_c = 23$):

$$v = 1.37 \times 10^{-5}.$$

Führen wir diesen Wert in Gleichung

$$v = \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6} K_c$$

ein und setzen wir für die Konzentrationen diejenigen des Versuches 93

$$[\text{OH}'] = 8.3 \times 10^{-5},$$

$$[\text{J}] = 2 \times 10^{-1},$$

$$[\text{J}'_3] = 5 \times 10^{-2},$$

so berechnet sich K_c zu

$$K_c = 1.5 \times 10^{11}.$$

Dieser Wert ändert sich der Größenordnung nach nicht, wenn er aus anderen Versuchen, welche für $x \doteq 4$, $y \doteq 6$ und $z \doteq 3$ ergeben haben, berechnet wird. Für 25°C . und elektrolytfreie Lösungen lautet also das Zeitgesetz *C*:

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = 1.5 \times 10^{11} \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{J}]^6} [\text{J}'_3]^3.$$

Dieses Zeitgesetz entspricht in Hinsicht auf den großen Geschwindigkeitskoeffizienten einem sehr raschen Vorgang und die Langsamkeit des Verlaufes der ihm unterworfenen Reaktionen ist auf die Konzentrationen von OH' , J' und J'_3 zurückzuführen. Andererseits entspricht das Zeitgesetz *B* einem relativ langsamen Vorgang und die diesem Zeitgesetze gehorchenden raschen Reaktionen verdanken ihre große Geschwindigkeit wieder nur den Konzentrationen.

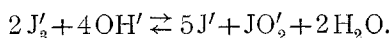
Mechanismus zum Zeitgesetz *C*.

Alle die Gründe, welche im Falle der Zeitgesetze *A* und *B* bestimmend waren, ein dem meßbaren Vorgange vorgelagertes Gleichgewicht anzunehmen, sind im Falle des Zeitgesetzes *C* geradezu zwingend. Über die Natur des vorgelagerten Gleich-

gewichtetes, das zu einer zwischen elementarem Jod und Jodat liegenden Oxydationsstufe des Jodes führen muß, lassen sich nur Vermutungen hegen. Das ad hoc angenommene Gleichgewicht soll jedoch so beschaffen sein,

1. daß sich aus ihm das Zeitgesetz *C* ergibt,
2. daß ihm nicht der Charakter der Unwahrscheinlichkeit anhaftet,
3. daß es Zusammenhänge — qualitative und wenn möglich auch quantitative — zwischen der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ und anderen Reaktionen der Halogene und Halogensauerstoffverbindungen herstellt.

Von den bekannten Oxydationsstufen des Jodes ist — nachdem die Bildung von JOH schon bei Zeitgesetz *B* angenommen wurde und daher im gegebenen Falle nicht mehr in Betracht kommt — die dreiwertige die in erster Linie in Erwägung zu ziehende. Vom dreiwertigen Jod, der »jodigen Säure«, leiten sich JCl_3 ¹ und eine Anzahl wohldefinierter Jodsauerstoffverbindungen ab.² Für die Zwischenbildung der Joditstufe bei der Reduktion von Jodat sprechen neben Analogiegründen³ auch direkte Beobachtungen,⁴ namentlich aber der Umstand, daß sich nach E. Brunner⁵ Jodat kathodisch zweiwertig verhält, also zu Jodit reduziert wird. Es darf daher geschlossen werden, daß auch die Bildung von Jodat über die Joditstufe verläuft. Wir hätten dann als vorgelagertes Gleichgewicht



Um die Koinzidenz mit dem Zeitgesetz *C* herzustellen, nehmen wir wieder an, daß sich J_2 ähnlich wie an J' und JOH

¹ Vgl. A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Zeitung, 33 (1909), 1184 und 1193.

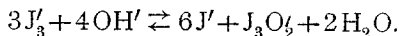
² Vgl. P. Chrétien, Compt. rend., 123 (1896), 814; Ann. Chim. et Phys., [7], 15 (1898), 358. — F. Fichter und F. Rohner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 42 (1909), 4093.

³ W. C. Bray, Zeitschr. physik. Chemie, 54 (1906), 490 und 570; Zeitschr. anorgan. Chemie, 48 (1906), 217. — Vgl. auch R. Luther und F. H. Mac Dougall, Zeitschr. physik. Chemie, 62 (1908), 199.

⁴ H. Landolt, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19 (1886), 1317, und 20 (1887), 745.

⁵ Zeitschr. physik. Chemie, 56 (1906), 321.

auch an JO'_2 unter Bildung einer lockeren Verbindung $\text{J}_3\text{O}'_2$ anzulagern vermag.¹ Sodann nimmt obiges Gleichgewicht folgende Form an:



Reagiert $\text{J}_3\text{O}'_2$ geschwindigkeitsbestimmend weiter und stellt sich das Gleichgewicht seines Bildungsvorganges in demselben Maße wieder ein, als es gestört wird, so ergibt sich für die Jodatbildung das Zeitgesetz C.

Dieses ad hoc angenommene Gleichgewicht erhält den Charakter größter Wahrscheinlichkeit, wenn man die von S. Dushman² für den Vorgang der Bildung von Jod aus Jodwasserstoff und Jodsäure aufgedeckten Zeitgesetze folgendermaßen auslegt.

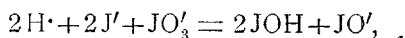
Für die in einer Essigsäure-Natriumacetatlösung meßbar verlaufende Reaktion fand dieser Forscher

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_a[\text{JO}'_3][\text{H}\cdot]^2[\text{J}']^2 \quad (\text{Zeitgesetz } D)$$

und bei Gegenwart von überschüssigem Jod

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_e[\text{JO}'_3][\text{H}\cdot]^2[\text{J}'][\text{J}'_3], \quad (\text{Zeitgesetz } E)$$

woraus er auf die mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehenden Vorgänge



beziehungsweise



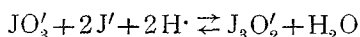
schloß.

Nach dem Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich die Zeitgesetze *D* und *E* anders deuten und Beziehungen zwischen dem Vorgang $\text{J}' + \text{JO}'_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{J}_2$ und der inversen

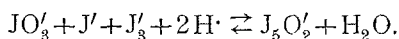
¹ Durch die Anlagerung von J_2 muß der Säurecharakter des $\text{J}(\text{OH})_3$, das nach F. Fichter und F. Rohner (l. c.) ein Basenhydroxyd ist, gesteigert werden, was sehr wohl zur Bildung des Anions $\text{J}_3\text{O}'_2$ führen kann.

² Journ. physik. Chemie, 8 (1904), 453.

Reaktion $J_2 + OH' \rightarrow J' + JO'_3$ herstellen. Die hohe Ordnung und der ungewöhnlich kleine Temperaturkoeffizient (1·4) machen es wahrscheinlich, daß auch die von Dushman gemessenen Reaktionen aus einem langsamen Vorgang und einem letzterem vorgelagerten, sich rasch einstellenden Gleichgewichte bestehen. Für den Fall des Zeitgesetzes *D* lautet dieses Gleichgewicht



und für den Fall des Zeitgesetzes *E*



Das erstere Gleichgewicht ist das korrespondierende zu dem Gleichgewichte $3J'_3 + 4OH' \rightleftharpoons J_3O'_2 + 6J' + 2H_2O$. Es würde dann sowohl der Jodatzerfall, als auch der inverse Vorgang, die Jodatbildung, über den nämlichen Zwischenstoff $J_3O'_2$ verlaufen. Letzterer wäre es, dessen Weiterreaktion für beide Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Anion $J_5O'_2$ wäre — in Analogie mit den Polyhalogeniden CsJ_5 usw. — als lockere Verbindung von $J_3O'_2$ mit J_2 aufzufassen. Daß für die Bildung von $J_5O'_2$ nur im Falle der Reaktion $JO'_3 \rightarrow J_2$, nicht aber im Falle des Vorganges $J_2 \rightarrow JO'_3$ Anhaltspunkte vorhanden sind, findet in dem verschiedenen Grade der Azidität der Versuchslösungen seine Erklärung. Die Reaktion von Dushman ist in saurer, die Jodatbildung in alkalischer Lösung gemessen worden. Zufolge der Reaktion zwischen Jod und Alkali wäre $J_5O'_2$ nur in saurer, aber nicht mehr in alkalischer Lösung existenzfähig.¹ Die Anlagerungsprodukte $J_3O'_2$ und J_3OH sind hingegen auch gegenüber dem Angriff des Alkalis gehörig resistent.

Die über den Mechanismus der Reaktionen der Jodatbildung und des Jodatzerfalles getroffenen Annahmen erhalten den Stempel äußerster Wahrscheinlichkeit, wenn man sie auf ihre letzten Konsequenzen hin prüft, was im folgenden geschehen soll.

¹ Analog können die Polyjodide wohl in saurer oder neutraler, aber nicht stark alkalischer Lösung bestehen. Unsere Annahme setzt ferner den freiwilligen Verlauf der Reaktion $JO'_2 + J_3O'_2 \rightleftharpoons 2J_5O'_2$ und nicht den des inversen Vorganges voraus.

Das Jod-Jodatgleichgewicht.

Für 0° C. fand S. Dushman die Werte $K_d = 0.84 \times 10^{10}$ und $K_e = 0.32 \times 10^{10}$. Führen wir an Stelle der Wasserstoffion- die Hydroxylionkonzentration ein, so lauten die beiden Zeit- gesetze

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_d \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}'^2]}{[\text{OH}'^2]}, \quad (\text{Zeitgesetz } D)$$

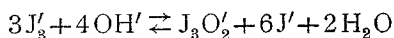
$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_e \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}][\text{J}'_3]}{[\text{OH}'^2]}. \quad (\text{Zeitgesetz } E)$$

Aus obigen Zahlen, dem Temperaturkoeffizienten 1.4 und der Wasserkonstante berechnen sich für 25° C. die Geschwindig- keitskoeffizienten

$$K_d = 2 \times 10^{-18},$$

$$K_e = 0.7 \times 10^{-18}.$$

Aus den Zeitgesetzen C und D läßt sich das Jod-Jodat- gleichgewicht berechnen. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im Falle der Jodatbildung ist $\text{J}_3\text{O}'_2 \rightarrow \text{JO}'_3$. Aus dem Gleichgewichte (Konstante k_c)



ergibt sich

$$[\text{J}_3\text{O}'_2] = \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}'^4]}{k_c[\text{J}'^6]}.$$

Führen wir diesen Wert in die Gleichung

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = k'[\text{J}_3\text{O}'_2]$$

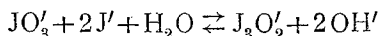
ein, so erhalten wir

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{k'}{k_c} \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}'^4]}{[\text{J}'^6]} = K_c \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}'^4]}{[\text{J}'^6]}$$

und

$$K_c = \frac{k'}{k_c}.$$

Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im Falle des Jodaterfalles ist $J_3O_2 \rightarrow J'_3$. Aus dem Gleichgewichte (Konstante k_d)



ergibt sich

$$[J_3O'_2] = \frac{[JO'_3][J']^2}{k_d[OH']^2}$$

und nach Einführung von $[J_3O'_2]$ in die Gleichung

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\mathfrak{D}} = k''[J_3O'_2],$$

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\mathfrak{D}} = \frac{k''}{k_d} \frac{[JO'_3][J']^2}{[OH']^2} = K_d \frac{[JO'_3][J']^2}{[OH']^2}$$

und

$$K_d = \frac{k''}{k_d}.$$

Für die Koeffizienten der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen gelten also die Beziehungen

$$k' = k_c K_c,$$

$$k'' = k_d K_d.$$

Es ist sehr auffallend, daß die Zeitgesetze der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen, obwohl die eine zu Jodat, die andere zu Jod führt, ganz die gleiche Form besitzen, indem die Geschwindigkeit lediglich der $J_3O'_2$ -Konzentration proportional ist. Es spricht dies dafür, daß die Vorgänge $J_3O'_2 \rightarrow JO'_3$ und $J_3O'_2 \rightarrow J'_3$ nicht in einem Zuge verlaufen, sondern aus Teilreaktionen bestehen. Der erste, meßbar verlaufende Vorgang bestimmt das Zeitgesetz, die Folgereaktionen verlaufen rasch. Da das Zeitgesetz in beiden Fällen das gleiche ist, so muß auch der erste Teilvorgang in beiden Fällen der gleiche sein, d. h. zu demselben Zwischenprodukt¹ führen. Letzteres wird den Charakter eines »Primär-

¹ Dieses ist sicher sehr instabil (energetisch und kinetisch), weshalb z. B. an das Kation $J \cdot$ gedacht werden könnte.

oxyds¹ besitzen müssen. Die Bildung dieses Primäroxyds geht der »Gabelung«, welche in dem einen Falle zu Jodat, im anderen zu Jod führt, voraus. Als weitere Folge der Gleichheit der Zeitgesetze ergibt sich die Gleichheit der Koeffizienten derselben:

$$k' = k'' = k.$$

Wir haben dann

$$\frac{K_c}{K_d} = \frac{k_d}{k_c}$$

und nach Einsetzung von

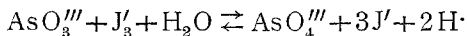
$$k_c = \frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J_3O'_2][J']^6}$$

$$k_d = \frac{[JO'_3][J']^2}{[J_3O'_2][OH']^2},$$

$$\frac{[JO'_3][J']^8}{[J'_3]^3 [OH']^6} = \frac{K_c}{K_d} = \frac{1 \cdot 5 \times 10^{11}}{2 \times 10^{-18}} = 7 \times 10^{28}.$$

Aus der von G. V. Sammet² festgestellten Konstante des Jod-Jodatgleichgewichtes und aus der Trijodiongleichgewichtskonstante berechnet sich für das Trijodion-Jodatgleichgewicht die Konstante 6×10^{28} , ein Wert, mit welchem unsere auf kinetischem Wege gefundene Konstante sehr gut übereinstimmt.

Man könnte dieser umständlichen Berechnung und Schlußweise entgegenhalten, daß sich das gleiche Resultat — auf Grund der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes³ — viel einfacher aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden inversen Reaktionen berechnen ließe, ähnlich wie dies J. R. Roebuck⁴ im Falle des Gleichgewichtes



¹ Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorgan. Chemie, 42 (1904), 60; Zeitschr. für Elektrochem., 11 (1905), 653. — Ferner A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen. Stuttgart 1908.

² Zeitschr. f. physik. Chemie, 53 (1905), 641.

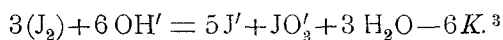
³ Gegen letztere ist in letzter Zeit wieder eine Stimme laut geworden. Vgl. A. Michael und H. Leupold, Lieb. Ann., 379 (1911), 263.

⁴ Journ. phys. Chemie, 6 (1902), 365, und 9 (1905), 727.

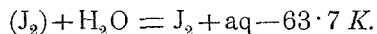
getan hat. Abgesehen davon, daß ein derartiges Vorgehen keinen Aufschluß über den Mechanismus der beiden inversen Reaktionen gibt, wird aus dem Folgenden noch zur Genüge hervorgehen, daß es sich de facto um eine **neue Methode der Gleichgewichtsermittlung auf kinetischem Wege** handelt, eine Methode, die zwar mitunter zu dem gleichen Ansatz führt wie die Bestimmung des Gleichgewichtes aus Reaktion und Gegenreaktion, die aber mit letzterem Verfahren nichts gemein hat, indem sie auch dort zu einem Resultat führt, wo keine inversen Reaktionen vorliegen. Das neue Verfahren ist bei allen Reaktionen anwendbar, bei welchen dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist.¹ Meines Erachtens ist der Hauptwert der neuen Methode nicht in der Ermittlung neuer Gleichgewichte, sondern darin gelegen, daß sie es ermöglicht, die über den Chemismus (Reaktionsweg) einer Reaktion getroffenen Annahmen zahlenmäßig auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen, wenn die Gleichgewichtskonstante schon bekannt, also auf anderem Wege ermittelt worden ist.

Die Kenntnis von K_c und K_d und der beiden Temperaturkoeffizienten läßt es zu, das Jod-Jodatgleichgewicht auch für andere Temperaturen als 25° C. auf kinetischem Wege zu berechnen. Wir ziehen es jedoch vor, gleich die Reaktionswärme, die lediglich eine Funktion der beiden Temperaturkoeffizienten sein muß, zu ermitteln.

Für die Bildung von Jodat aus festem Jod und Alkalilauge fand M. Berthelot² die Tönung



Die Lösungswärme von festem Jod beträgt nach G. V. Sammet:⁴



¹ Die äußeren Merkmale der Zeitgesetze derartiger Reaktionen sind weiter oben gekennzeichnet worden. Vgl. auch E. Brunner, Zeitschr. physik. Chemie, 52 (1905), 89.

² Ann. chim. et phys., [5], 13 (1878), 20.

³ Ostwald'sche Kalorien.

⁴ L. c.

Aus den Gleichgewichtskonstanten des Trijodiongleichgewichtes für 20 und 25°¹ berechnet sich nach der van't Hoff'schen Isochorengleichung

$$J_2 + J' = J'_3 + 37 \cdot 6 K.$$

Die drei Gleichungen ergeben für unsere Reaktion die Tönung

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 72K.$$

J. Thomsen² maß die Wärmetönung

$$JO'_3 + 5J' + 6H \cdot = 3(J_2) + 3H_2O + 833K.$$

Aus dieser sowie den schon zitierten Wärmetönungen und der Neutralisationswärme starker Säuren und Basen

$$H \cdot + OH' = H_2O + 137K$$

berechnet sich für unsere Reaktion

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 67K.$$

Aus dem Verhältnis der Konstanten des Jod-Jodsäuregleichgewichtes bei 25 und 60° findet G. V. Sammet

$$JO'_3 + 5J' + 6H \cdot = 3J_2 + 3H_2O + 684K.$$

Hieraus berechnet sich schließlich für unsere Reaktion

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 25K.$$

Der Wert von Thomsen (+67K) liegt in der Mitte, aber näher dem Berthelot'schen Werte und ist offenbar der beste. Wir wollen uns seiner künftighin als Vergleichswert bedienen.

Die Wärmetönung der Reaktion

$$JO'_3 + 8J' + 3H_2O = 3J'_3 + 6OH' + Q$$

berechnen wir aus kinetischen Daten nach der Formel

$$\frac{[JO'_3][J']^8}{[J'_3][OH']^6} = \frac{K_c}{K_d} = K$$

¹ P. P. Fedotieff, Zeitschr. anorgan. Chemie, 69 (1910), 22.

² Thermochem. Untersuchungen, II. (1883), 161.

unter Heranziehung der Gleichung der Isochore

$$l \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{R T_1 T_2}.$$

Setzen wir in letztere unsere auf kinetischem Wege gefundenen Werte, so wird

$$l \frac{K_c}{K_d} - l \frac{\tau_c K_c}{\tau_d K_d} = \frac{-10 Q}{R(273+25)^2},$$

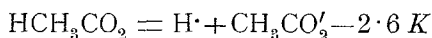
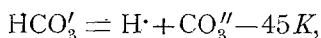
$$l \frac{\tau_d}{\tau_c} = \frac{-10 Q}{R 298^2},$$

$$\log \tau_d - \log \tau_c = \frac{-10 Q}{0.0457 \times 298^2}$$

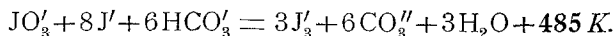
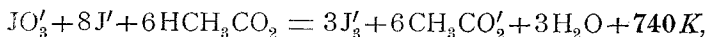
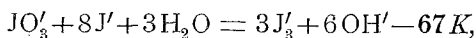
und für $\tau_c = 23$ und $\tau_d = 1.4$

$$Q = 493.$$

Es ist klar, daß der derart berechnete Wert nicht mit dem identisch sein kann, welchen wir suchen, da unsere Reaktionen nicht in alkalischen Lösungen gemessen wurden. Der Jodaterfall wurde von Dushman in einer Natriumacetat-Essigsäurelösung, die Jodatbildung in der vorliegenden Arbeit in einer Carbonat-Bicarbonatlösung untersucht. Ziehen wir die Dissoziationswärmen¹



heran, so ergeben sich folgende Tönungen:



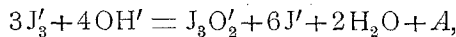
Die Tönungen der beiden letzten Reaktionen sind von der der ersten sogar dem Vorzeichen nach verschieden. Erwägen wir, daß $\log 1.4$ gegenüber $\log 23$ sehr klein und daher ver-

¹ Nach den Daten in der dritten Auflage (1905) der Landolt-Börnstein'schen Tabellen.

nachlässigt werden kann, so wird das von uns berechnete Q wesentlich nur von dem Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes C bestimmt, das in einer Bicarbonat-Carbonatlösung ermittelt wurde. Wir haben daher von den drei Reaktionen die Wärmetönung der letzteren aus kinetischen Daten berechnet und die Übereinstimmung des berechneten Wertes (+493) mit dem Vergleichswerte (+485) ist in der Tat eine sehr befriedigende.

An der Hand unseres Reaktionsmechanismus läßt sich die Wärmetönung der in alkalischer Lösung¹ verlaufenden Reaktion exakter folgendermaßen berechnen.

Im Falle der Jodatbildung in alkalischer Lösung hat das dem meßbaren Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht die Form



wenn die unbekannte Wärmetönung mit A bezeichnet wird.

Die Gleichgewichtskonstante sei für 25° C.:

$$\frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J_3O'_2] [J']^6} = k_1.$$

Die Gleichgewichtskonstante k'_1 für die um 10° C. höhere Temperatur ergibt sich aus der Isochorengleichung

$$\log k_1 - \log k'_1 = \frac{-10A}{0.0457 \times 298^2},$$

$$\log k'_1 - \log k_1 = \frac{10A}{0.0457 \times 298^2} = \frac{A}{406}.$$

Setzen wir

$$\frac{A}{406} = \log a,$$

so wird

$$k'_1 = ak_1.$$

Für 25° gilt die Beziehung

$$K_c = \frac{k}{k_1},$$

¹ Damit ist eine Lösung von KOH oder NaOH gemeint.

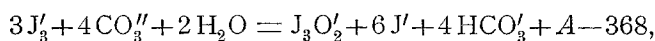
wenn k der Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ist.

Für $25+10^\circ$ C. geht diese Gleichung über in

$$xK_c = \frac{\tau k}{ak_1},$$

worin x der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes C für die in alkalischer Lösung verlaufende Jodatbildung und τ der unbekannte Temperaturkoeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion ist.

Im Falle der Carbonat-Bicarbonatlösung lautet das vorgelagerte Gleichgewicht und dessen für 25° C. geltende Konstante



$$\frac{[J'_3]^3 [CO''_3]^4}{[J_3O'_2] [HCO'_3]^4 [J']^6} = k_2.$$

Der Wert k'_2 für $25+10^\circ$ berechnet sich aus der Isochore nach

$$\log k_2 - \log k'_2 = \frac{-10(A-368)}{0.0457 \times 298^2},$$

$$\log k'_2 - \log k_2 = \frac{A}{406} - 0.906,$$

$$= \log a - \log 8.06,$$

$$k'_2 = \frac{ak_2}{8.06}.$$

Für 25° besteht die Gleichung

$$K'_c = \frac{k}{k_2}.$$

K'_c ist eine neue Geschwindigkeitskonstante des Zeitgesetzes C , das nunmehr die Form besitzt:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\theta} = K'_c \frac{[J'_3]^3 [CO''_3]^4}{[J']^6 [HCO'_3]^4}.$$

Für $25+10^\circ$ gilt die Beziehung

$$23 K'_c = \frac{\tau k}{k'_2} = \frac{8 \cdot 06 \tau k}{a k_2}.$$

K'_c berechnet sich aus K_c und k_2 aus k_1 nach

$$K'_c = K_c (1 \cdot 66 \times 10^{-4})^4,$$

$$k_2 = \frac{k_1}{(1 \cdot 66 \times 10^{-4})^4}.$$

Führen wir diese Werte ein, so erhalten wir

$$23 K_c = \frac{8 \cdot 06 \tau k}{a k_1}.$$

Hieraus und aus der Gleichung

$$x K_c = \frac{\tau k}{a k_1}$$

ergibt sich für x , den Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes C für alkalische Lösungen, $x = 2 \cdot 9$, oder abgerundet

$$x = 3.$$

Auf die gleiche Weise berechnet sich der Temperaturkoeffizient y des Zeitgesetzes D der in alkalischer Lösung verlaufenden Reaktion des Jodaterfalles zu $y = 6 \cdot 5$. Dieser Zahl liegt der beobachtete Temperaturkoeffizient $1 \cdot 4$ zugrunde. Aus den bei etwas höheren Temperaturen vorgenommenen Messungen von Dushman ergibt sich der Koeffizient $1 \cdot 2$. Legen wir letzteren der Berechnung zugrunde, so wird $y = 5 \cdot 6$. Als Mittelwert nehmen wir an:

$$y = 6.$$

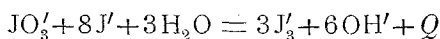
Diese Werte von x und y sind bloß auf rechnerischem Wege erhältlich. Zur experimentellen Nachprüfung derselben müßten Lösungen in Anwendung kommen, in welchen die zu untersuchenden Reaktionen entweder unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam oder zu einem unmeßbar kleinen Betrage stattfinden würden. Die ad hoc angenommene Ab-

hängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze von der Natur der Lösungen kann nicht befremden, wenn man erwägt, daß in den beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten K_c und K_d Gleichgewichtskonstanten stecken.

Führen wir die Werte $x = 3$ und $y = 6$ in die Gleichung

$$Q = \frac{(\log y - \log x) 0.0457 \times 298^2}{-10}$$

ein, so berechnet sich für die Wärmetönung der Reaktion

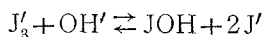


$$Q = -121 K.$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus thermochemischen Daten berechneten ($Q = -67 K$) sowohl dem Vorzeichen als auch der Größenordnung nach überein. Eine bessere Übereinstimmung darf nicht verlangt werden, weil sowohl die beobachteten Temperaturkoeffizienten, als auch der Vergleichswert $Q = -67$, welcher als kleine Differenz großer Zahlen berechnet wurde, mit erheblichen Fehlern behaftet sind.

Das Jod-Hypoioditgleichgewicht.

Über die Größenordnung der Konstante des Gleichgewichtes



geben die Zeitversuche in stärker alkalischen Lösungen und die Zeitgesetze *A* und *B*

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

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']}{[\text{J}'_3]^3} K_b [\text{J}'_3]^2 \quad (B)$$

Auskunft. Da letztere in bezug auf die Hydroxylionkonzentration symmetrisch sind (die Potenz von $[\text{OH}']$ ist -1 , beziehungsweise $+1$), so muß die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Lösungen, in welchen die Konzentration von JOH ungefähr gleich der von J'_3 ist, von der Hydroxylionkonzentration

so viel wie unabhängig sein.¹ Dieser Anforderung genügt Versuch 48, indem eine geringe Verminderung von $[\text{OH}']$ beschleunigt, eine weitere verzögert (vgl. Übersicht 5). Die Bedingungen dieses Versuches sind

$$[\text{OH}'] = 1.8 \times 10^{-2},$$

$$[\text{J}'] = 2 \times 10^{-2}.$$

Setzen wir in erster Annäherung $[\text{JOH}] = [\text{J}'_3]$, so wird

$$\frac{[\text{HJO}][\text{J}']^2}{[\text{J}'_3][\text{OH}']} = 2.2 \times 10^{-2},$$

$$\frac{[\text{JOH}][\text{J}'][\text{H}\cdot]}{[\text{J}_2]} = 1.7 \times 10^{-13}.$$

Für die letztere Konstante fand W. C. Bray² aus Leitfähigkeitsmessungen den Wert 6×10^{-13} , mit welchem unser auf ganz anderem Wege erhaltener Wert sehr gut übereinstimmt.³

Diese Methode der Ermittlung der Gleichgewichtskonstante, die natürlich nur über die Größenordnung der letzteren Aufschluß geben kann, ist eine qualitativ-analytische. Das Reagens, welches anzeigt, ob im Reaktionsgemisch J'_3 oder JOH oder beide zugegen sind, ist Hydroxylon. Die Wirkung des letzteren konnte aber erst nach Festlegung der Zeitgesetze A und B vorausgesagt werden.

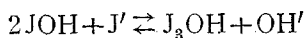
Den exakten Weg zur Ermittlung der Jod-Hypoioditgleichgewichtskonstante weisen die Zeitgesetze A und B und die letzteren zugeordneten Reaktionsmechanismen.

Im Falle der Jodatbildung nach $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}'_3$ lautet das dem meßbaren Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht

¹ Allerdings nur innerhalb eines engumgrenzten Konzentrationsbereiches.

² Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

³ Zur Zeit, als vorliegende Arbeit soweit gediehen war, lag nur die Abhandlung von G. V. Sammet [Zeitschr. physik. Chemie, 53 (1905), 641] vor, welche letzterer als Größenordnung der Gleichgewichtskonstante 10^{-10} bis 10^{-8} angibt. Es mußte damals geschlossen werden, daß der Wert von Sammet um einige Zehnerpotenzen zu groß sei. Die später erschienene Arbeit von Bray hat mir recht gegeben.



$$\frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{J}_3\text{OH}][\text{OH}']} = k_1.$$

Führen wir den Wert von $[\text{J}_3\text{OH}]$ in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = k'[\text{J}_3\text{OH}]$$

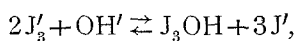
ein, so lautet das Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{k'}{k_1} \frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{OH}']} = K_a \frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{OH}']},$$

woraus sich ergibt:

$$K_a = \frac{k'}{k_1}.$$

Im Falle der Jodatbildung nach $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$ ist das vorgelagerte Gleichgewicht



$$\frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}_3\text{OH}][\text{J}]^3} = k_2.$$

Nach Einführung von $[\text{J}_3\text{OH}]$ in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = k''[\text{J}_3\text{OH}]$$

ist

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{k''}{k_2} \frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} = K_b \frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}]^3},$$

$$K_b = \frac{k''}{k_2}.$$

In beiden Fällen ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang $\text{J}_3\text{OH} \rightarrow \text{JO}'_3$, doch sind auch hier Anzeichen dafür vorhanden, daß derselbe aus Teilreaktionen besteht, von welchen

die erste die Geschwindigkeit bestimmt.¹ Die Gleichheit der Zeitgesetze der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen muß sich notwendig auch auf die Geschwindigkeitskoeffizienten erstrecken. Wir haben dann

$$k' = k'' = k,$$

$$k = k_1 K_a,$$

$$k = k_2 K_b$$

und nach Einsetzung der Werte von k_1 und k_2 und Division der beiden letzten Gleichungen

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}.$$

Setzen wir für K_a und K_b die für 25° geltenden Werte $K_a = 87$ und $K_b = 2$, so wird

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = 6.6$$

und nach Einführung des Trijodiongleichgewichtes

$$\frac{[J_2][J']}{[J'_3]} = 1.33 \times 10^{-3},$$

$$\frac{[J_2][OH']}{[JOH][J']} = 0.88 \times 10^{-2} = 10^{-2}.$$

Nach den Messungen von W. C. Bray² hat obige Konstante den Wert 1.7×10^{-2} . Die Übereinstimmung ist eine hinreichende.

Man könnte noch der Meinung sein, daß in den von Bray untersuchten Jodlösungen die unterjodige Säure nicht als JOH, sondern als J_3OH zugegen war. Trifft man diese Annahme, so berechnet sich aus den Bray'schen Zahlen $[J_2] = 1.32 \times 10^{-3}$ und $[H \cdot] = [J'] = [J_3OH] = 9.4 \times 10^{-6}$ das Gleichgewicht

$$\frac{[J_3OH][J'][H \cdot]}{[J_2]^2} = 4.8 \times 10^{-10}$$

¹ Als meßbare Teilreaktion wurde seinerzeit $J_3OH \rightarrow J \cdot$ angenommen.

² Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

als das von Bray gemessene. Führen wir in diese Gleichung das von uns auf kinetischem Wege gefundene Jod-Unterjodigsäuregleichgewicht ein, so erhalten wir

$$\frac{[J_2][\text{JOH}]}{[J_3\text{OH}]} = 2 \cdot 4 \times 10^{-3},$$

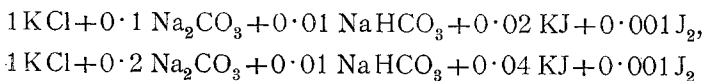
d. h. die Dissoziationskonstante der »untertrijodigen Säure« ist von ungefähr gleicher Größenordnung wie die des Trijodions. Es ist dies ein Resultat, das mit allen unseren bisherigen Annahmen über die Natur der untertrijodigen Säure im Einklang steht.

Würde man aus den Bray'schen Messungen das Jod-Unterjodigsäuregleichgewicht unter Miteinbeziehung der Dissoziationskonstante von J'_3 und der mutmaßlichen von $J_3\text{OH}$ Neuberechnen, so würde sich kein wesentlich anderer Wert ergeben als der von Bray berechnete. Wir können auf diese Umrechnung um so mehr verzichten, als weder die Genauigkeit der Bray'schen Zahlen¹ und noch weniger die der unseren eine derartige Berechnung gerechtfertigt erscheinen läßt. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß auf Grund des Ergebnisses der Arbeit von W. C. Bray und der vorliegenden die Größenordnung der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[J_2][\text{OH}']}{[\text{JOH}][J']} = 10^{-2}$$

als sichergestellt gelten kann.

Zur Beurteilung der Vorgänge in stark alkalischen Jodlaugen wäre noch die Kenntnis der Ionisationskonstanten von JOH und $J_3\text{OH}$ wünschenswert. Daß die unterjodige Säure unter Umständen die Rolle eines Basenhydroxyds übernimmt, konnte auch in vorliegender Arbeit festgestellt werden. Als gelegentlich des Studiums der Elektrolytwirkung die Reaktionsgemische



¹ Nach einer brieflichen Mitteilung nimmt Herr Bray für seine Zahl nur eine Genauigkeit von 50 oder 100%₀ in Anspruch.

hergestellt wurden, zeigte sich, daß zufolge Bildung von Jodchlorid das Jod-Hypoioditgleichgewicht stark nach der Hypoioditseite verschoben war. Die Lösungen zeigten grünlichgelbe Farbe und wurden auch durch überschüssige arsenige Säure nicht vollständig reduziert. Die Jodatbildung, die unter den gewählten Bedingungen, aber ohne Zusatz von KCl sehr rasch vor sich geht, verlief in ihnen außerordentlich träge. Nach einem Jahre waren die zwei Lösungen noch deutlich gelb. Ein Zusatz von Natriumchlorid hatte nicht den gleichen Effekt wie der von KCl. Es macht dies wahrscheinlich, daß in obigen Lösungen nicht JCl, sondern KCl.JCl vorlag.¹

Zwecks Ermittlung der Wärmetönung der Jodhydrolyse berechnen wir auf dem im vorhergehenden Kapitel gekennzeichneten Weg den für alkalische (NaOH-) Lösungen geltenden Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes *B*. Derselbe ergibt sich zu 3·6. Diesem Werte liegt die Voraussetzung zugrunde, daß sich der gefundene Wert 6 auf Na₂CO₃-NaHCO₃-Lösungen beziehe. Da in Na₃PO₄-Na₂HPO₄-Lösungen ungefähr der gleiche Koeffizient gefunden wurde, so muß nach unseren Annahmen über den Reaktionsmechanismus auf die Gleichheit der Ionisationswärmen des zweiten Wasserstoffatoms der Kohlensäure und des dritten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure geschlossen werden, was der Größenordnung nach wirklich zutrifft. Jedenfalls liegt die Differenz noch innerhalb der Versuchsfehler bei der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten.

Übersicht 9.

Zeitgesetz	Temperaturkoeffizient ² in der Lösung von		
	HC ₂ H ₃ O ₂ +NaC ₂ H ₃ O ₂	NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃	NaOH
A	—	—	2·1
B	—	6	3·6
C	—	23	3·0
D und E....	1·4	—	6·0

¹ Vgl. H. L. Wells und H. L. Wheeler, Zeitschr. anorgan. Chemie, 1 (1892), 442.

² Die beobachteten Werte sind in **fetten** Lettern gesetzt.

Die Übersicht 9 gibt die gefundenen und berechneten Temperaturkoeffizienten aller unserer Zeitgesetze wieder.

Aus den Temperaturkoeffizienten 2·1, beziehungsweise 3·6 der Zeitgesetze *A*, beziehungsweise *B* berechnet sich die Wärmetönung der Jodhydrolyse nach den Formeln

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}},$$

$$J'_3 + OH' = JOH + 2J' + Q,$$

$$\frac{1}{2} \log \frac{K_a}{K_b} - \frac{1}{2} \log \frac{2 \cdot 1 K_a}{3 \cdot 6 K_b} = \frac{-10 Q}{0 \cdot 0457 \times 298^2},$$

$$Q = -47 \cdot 5 K.$$

Ziehen wir die Wärmetönung

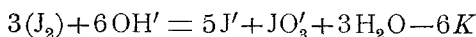
$$J_2 + J' = J'_3 + 37 \cdot 6 K$$

heran, so ergibt sich für die Jodhydrolyse

$$J_2 + OH' = JOH + J' - 10 K.$$

Die Reaktionswärme der Bildung von JOH aus gelöstem Jod und Alkalihydroxyd ist also klein und negativ. Es stimmt dies mit den Beobachtungen von Berthelot, wonach die Hypojoditbildung von einer Temperaturerniedrigung begleitet ist, überein. Die geringe Wärmetönung macht es erklärlich, daß der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes *A* trotz des dem meßbaren Vorgange vorgelagerten Gleichgewichtes ein normaler ist.

Die von M. Berthelot gemessene Reaktionswärme



zerfällt nach obigem Ergebnis in folgende Teilwärmern:

$$(J_2) + H_2O = J_2 - 63 \cdot 7 K,$$

$$J_2 + OH' = JOH + J' - 10 K,$$

$$3JOH + 3OH' = 2J' + JO'_3 + 3H_2O + 215 K.$$

Auf einen höheren Genauigkeitsgrad als den der Größenordnung können die beiden letzten Werte nicht Anspruch erheben.

Reguliergesetz und Reaktionsstufenregel.

Der in der vorliegenden Arbeit beobachtete Fall eines Zeitgesetzwechsels, welcher es mit sich bringt, daß ein und dieselbe Reaktion je nach den Versuchsbedingungen bald nach dem einen, bald nach dem anderen Zeitgesetz verläuft, ist äußerst auffallend und bedarf einer näheren Erörterung. Man könnte der Meinung sein, daß die beiden durch die Zeitgesetze *B* und *C* wiedergegebenen Vorgänge nebeneinander verlaufen, koexistieren und den Gesamtvorgang¹ durch folgende Gleichung beschreiben:

$$v = \frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \left(2 \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J]^3} \right)_b + \left(1 \cdot 5 \times 10^{11} \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J]^6} \right)_c.$$

Unter den Bedingungen des Versuches 80 verläuft die Jodatbildung erfahrungsgemäß nach Zeitgesetz *B*. Diese Bedingungen sind annähernd:

$$\begin{aligned} [OH'] &= 2 \times 10^{-3}, \\ [J'_3] &= 10^{-3}, \\ [J] &= 2 \times 10^{-2}. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Werte in die *v*-Gleichung ein, so wird

$$v = (0 \cdot 0005)_b + (37 \cdot 5)_c,$$

d. h. unter den Verhältnissen, unter welchen nachgewiesenermaßen die Reaktion dem Zeitgesetz *B* unterliegt, würde unter der gemachten Voraussetzung der Koexistenz der beiden Zeitgesetze der Umsatz praktisch nur nach *C* erfolgen müssen. Da dies nicht zutrifft, ist unsere Voraussetzung falsch. Unter den Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz *B* zu Recht besteht, kann die Jodatbildung dem Zeitgesetz *C* nicht gehorchen.

In der Lösung des Versuches 93 verläuft die Jodatbildung nach *C*. In dieser Lösung ist

$$\begin{aligned} [OH'] &= 8 \times 10^{-5}, \\ [J'_3] &= 5 \times 10^{-2}, \\ [J] &= 2 \times 10^{-1}. \end{aligned}$$

¹ Temperatur 25° C.

Setzen wir diese Werte in die v -Gleichung, so wird

$$v = (0.00005)_b + (0.000012)_c,$$

d. h. unter den Verhältnissen, unter welchen das Experiment den Verlauf nach Zeitgesetz C erwiesen hat, würden im Falle der Richtigkeit unserer Annahme der Koexistenz der beiden Zeitgesetze zirka 80% des Jodes nach B reagieren müssen.

Noch deutlicher ergibt sich das Unzutreffende der gemachten Annahme, wenn wir v auf gleiche Jodkonzentration, etwa auf $[J'_3] = 10^{-3}$, beziehen. Es ist dies ohne weiteres zulässig, weil k_2 , beziehungsweise k_3 in den extremen Fällen wirklich konstant, also von der Jodkonzentration unabhängig sind. Für $[OH'] = 2 \times 10^{-3}$ und $[J'] = 2 \times 10^{-2}$ (Versuch 80) wird dann

$$v = (0.0005)_b + (37.5)_c$$

und für $[OH'] = 8 \times 10^{-5}$ und $[J'] = 2 \times 10^{-1}$ (Versuch 93):

$$v = (2 \times 10^{-8})_b + (9.6 \times 10^{-11})_c.$$

Es muß darum gesagt werden, daß die Annahme der Koexistenz der Zeitgesetze B und C mit dem Erfahrungsmaterial im größten Widerspruch steht und daher haltlos ist.

Es ist im vorhergehenden mehrmals darauf hingewiesen worden, daß es die Geschwindigkeit ist, die bestimmt, ob die Jodatbildung mehr nach dem einen oder mehr nach dem anderen Zeitgesetze vor sich geht, indem alle Umstände, die beschleunigend wirken, den Verlauf nach Zeitgesetz B , und alle Umstände, welche die Geschwindigkeit hemmen, den Verlauf nach Zeitgesetz C herbeiführen. Das allgemein gültige Zeitgesetz der Jodatbildung aus Jod ist danach eine Funktion der Geschwindigkeit. Es macht dies wahrscheinlich, daß der beobachtete Zeitgesetzwechsel unter eine von mir wiederholt dargelegte¹ Gesetzmäßigkeit fällt, welche letztere einer Präzisierung der bekannten »Reaktionsstufen-

¹ Vgl. z. B. A. Skrabal, Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 653; Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319 und besonders 370; Zeitschr. für Elektrochemie, 14 (1908), 529.

regel« gleichkommt. Dieser Gesetzmäßigkeit gegenüber erweist sich die Stufenregel lediglich als ein spezieller, bei näherer Betrachtung sogar relativ selten zutreffender Grenzfall, weshalb ich der allgemeingültigen Gesetzmäßigkeit einen eigenen Namen geben und sie als »Reguliergesetz« bezeichnen will.

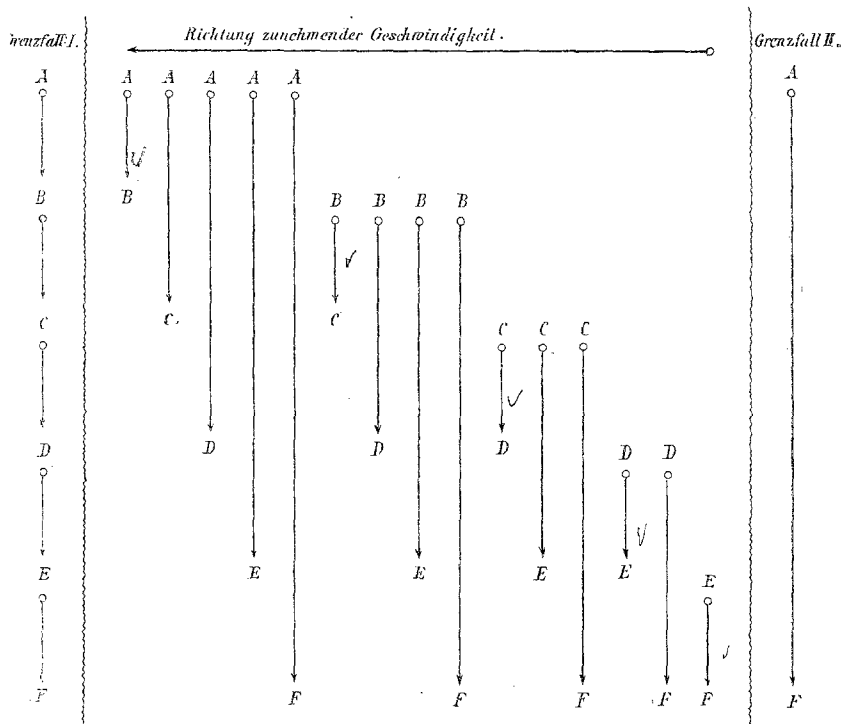
In der allgemein üblichen Fassung ist die Stufenregel falsch, weil mit den Tatsachen nicht in Einklang zu bringen,¹ und auch die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite bieten einen Beleg hierfür. So sollten bei der Einwirkung von Chlor auf Lauge sämtliche Reaktionsstufen, als da wenigstens sind Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat, durchlaufen werden, bevor es zur Bildung von Chlorion und Sauerstoff, der stabilen Endstufe, kommt. Nun läßt sich sowohl bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali als auch bei dem freiwilligen Zerfall von Hypochlorit Sauerstoffentwicklung beobachten. Letztere kann aber nicht über Chlorat und Perchlorat erfolgt sein, wie es die Stufenregel verlangt, weil Chlorat und Perchlorat außerordentlich reaktionsträge sind und bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff nicht meßbar abzugeben vermögen.²

Das Reguliergesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und der Stabilität der Reaktionsprodukte her, indem es besagt, daß bei kleiner Geschwindigkeit stabilere, bei großer Geschwindigkeit weniger stabile Produkte aus der Reaktion hervorgehen. Ist einmal zufolge raschen Verlaufes ein weniger stabiles Produkt erreicht, so verläuft die weitere Reaktion der Bildung des stabileren Produktes sehr gehemmt. Es ist einleuchtend, daß dieser Verhalt einer Regulierung jener Geschwindigkeit, mit

¹ Vgl. u. a. G. Tammann, *Zeitschr. physik. Chemie*, 69 (1909), 569, und hierzu A. Skrabal, *Zeitschr. physik. Chemie*, 73 (1910), 171.

² Man könnte einwenden, daß die Sauerstoffentwicklung dennoch über Chlorat und Perchlorat, aber über jene reaktionsfähigen Formen von Chlorat und Perchlorat, die man als »status nascendi« oder »status reagendi« bezeichnet, verläuft. Letzteres zugegeben verlangt aber die Stufenregel in ihrer üblichen Fassung, daß unbedingt auch die beständigen, faßbaren Formen von Chlorat und Perchlorat durchlaufen werden, was, wie gesagt, in Hinblick auf die Reaktionsträgheit dieser Stoffe ausgeschlossen ist.

welcher das reagierende System seiner stabilsten Lage, der zeitlosen Gleichgewichtslage zustrebt, gleichkommt. Die Regulierung verhindert nicht zu kleine, wohl aber zu große Geschwindigkeiten und erinnert auch in dieser Hinsicht an den Regulator einer Dampfmaschine.



Ist $A \rightarrow F$ die Gleichung einer Reaktion, die von der Ausgangsform A zur stabilen Endform F führt, und sind B, C usw. die Reaktionsstufen, welche durchlaufen werden können, so läßt sich das Reguliergesetz durch das vorstehende Schema versinnbildlichen.

Das Reguliergesetz läßt zwei Grenzfälle als möglich zu. Der eine entspricht jenem, in welchem alle Stufen A, B, C usw. mit der größtmöglichen Geschwindigkeit reagieren. In diesem Falle, in welchem die Stufenregel in ihrer gewöhnlichen Fassung uneingeschränkte Gültigkeit besitzt, müssen alle Stufen durchlaufen werden.

Der andere Grenzfall tritt ein, wenn das Ausgangssystem mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit reagiert. Dann bildet sich aus A direkt die stabilste Form F . Würden alle chemischen Reaktionen diesem Grenzfall, der gerade das Gegenteil von der Reaktionsstufenregel besagt, entsprechen, so würden wir niemals zur Kenntnis der Zwischenstufen B , C usw. gelangen. In diese Kategorie von chemischen Reaktionen gehören offenbar alle jene Vorgänge, die infolge der Langsamkeit ihres Verlaufes der Wahrnehmung entgehen.

Daß der erste Grenzfall zur »Regel« geworden ist, hängt lediglich damit zusammen, daß sich die raschen Vorgänge der Beobachtung aufdrängen, während sich die äußerst langsamen der Beobachtung entziehen. Die Stufenregel in ihrer üblichen Fassung ist daher ebenso richtig und ebenso falsch wie der Satz, wonach sich bei chemischen Reaktionen in der Regel die stabilen Endprodukte bilden.

Es seien $X \rightarrow Y$, $X \rightarrow Z$ und $Y \rightarrow Z$ freiwillig verlaufende Vorgänge. Wenn die Reaktion des Stoffes Y sehr viel langsamer vor sich geht als die beiden Reaktionen des Stoffes X , so ist $Y \rightarrow Z$ für den Fall »geschwindigkeitsbestimmend«, daß die Reaktion des Stoffes X sehr rasch, also über Y verläuft. Wird die Geschwindigkeit der Reaktion von X noch größer, so muß Y , die folgende Reaktionsstufe, notwendig derart instabil werden, daß sie sich aus X nur mehr nach einem Gleichgewichte bilden kann:



und wir haben den Fall vor uns, wo dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang $Y \rightarrow Z$ ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht $X \rightleftharpoons Y$ vorgelagert ist. In das Zeitgesetz des Bruttovorganges $X \rightarrow Z$ treten die Konstante und die potenzierten Konzentrationen des Gleichgewichtes $X \rightleftharpoons Y$. Alle unsere Zeitgesetze A , B , C , D und E fallen danach unter das Reguliergesetz und ich zweifle nicht daran, daß auch die in letzter Zeit so zahlreich aufgedeckten Reaktionen hoher Ordnung das gleiche tun.

Unserem Vorgang $X \rightleftharpoons Y \rightarrow Z$ kommt ein bestimmtes Zeitgesetz zu. Ändern wir seine Geschwindigkeit (Änderung der

Konzentrationen, der Temperatur), so kann dies mitunter dazu führen, daß die »Regulierung« in Wirksamkeit tritt, die darin besteht, daß es zur Bildung einer anderen Zwischenreaktionsstufe Y' kommt: $X \rightleftharpoons Y' \rightarrow Z$. Es tritt der Zeitgesetzwechsel ein, der einem allzu raschen Verlauf der Reaktion $X \rightarrow Z$ vorbeugt. Es fällt also auch der Zeitgesetzwechsel unter das Reguliergesetz.

Bei geringer Bruttogeschwindigkeit der Jodatbildung (z. B. unter den Bedingungen $[\text{OH}'] = 8 \times 10^{-5}$, $[\text{J}'_3] = 5 \times 10^{-2}$, $[\text{J}'] = 2 \times 10^{-1}$) besteht lediglich das Zeitgesetz C zu Recht, das verlangt:

$$v = (5 \times 10^{-5})_b \times 0 + (1 \cdot 2 \times 10^{-5})_c.$$

Zufolge der Form des Zeitgesetzes C würde die Geschwindigkeit der Jodatbildung mit wachsendem $[\text{OH}']$ und abnehmendem $[\text{J}']$ außerordentlich rasch ansteigen. In demselben Maße ändern sich Mechanismus und Zeitgesetz; z. B. gilt unter den Bedingungen

$$[\text{OH}'] = 2 \times 10^{-3}, [\text{J}'_3] = 1 \cdot 55 \times 10^{-4}, [\text{J}'] = 2 \times 10^{-2}$$

nur mehr das neue Zeitgesetz B , das verlangt:

$$v = (1 \cdot 2 \times 10^{-5})_b + (0 \cdot 14)_c \times 0.$$

Die Regulierung hat also einen Anstieg der Geschwindigkeit auf das 10.000fache des ursprünglichen Wertes gerade verhindert.

Dem allgemeingültigen Zeitgesetz, das die Vorausberechnung der Geschwindigkeit $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$ unter allen Versuchsbedingungen gestattet, kann folgende Form gegeben werden:

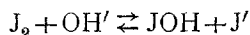
$$v = 2(1-\alpha) \frac{[\text{OH}'][\text{J}'_3]^2}{[\text{J}']^3} + 1 \cdot 5 \times 10^{11} \alpha \frac{[\text{OH}]^4[\text{J}'_3]^3}{[\text{J}']^6}.$$

In dieser Formel würde α keine Konstante, sondern eine Funktion von v vorstellen müssen. Letztere muß so beschaffen sein, daß $\alpha = 1$, wenn v sehr klein, und $\alpha = 0$, wenn v sehr groß ist. Die Aufdeckung der Funktion $\alpha = f(v)$ oder die mathematische Formulierung des Reguliergesetzes wird für die chemische Kinetik von allgemeiner Bedeutung sein.

An der Hand des allgemeingültigen Zeitgesetzes läßt sich über den allgemeinen Charakter des zeitlichen Verlaufes der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bei konstanter Temperatur und konstanten Konzentrationen von Hydroxyl- und Jodion folgendes voraussetzen. Solange $[J'_3]$ und daher auch die Geschwindigkeit v groß ist, werden die Koeffizienten zweiter Ordnung Konstanz ergeben und die Koeffizienten dritter Ordnung stark ansteigen (Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *B*). Mit abnehmender Konzentration von J'_3 erhalten die k_2 -Werte ein Gefälle und der Anstieg der k_3 -Werte wird geringer (Gebiet, in welchem die Geschwindigkeitsregulierung am wirksamsten ist). Bei sehr kleinen Werten von $[J'_3]$ und v werden die k_2 -Werte stark fallen und die k_3 -Werte konstant sein (Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *C*). Die über ein entsprechend großes Konzentrations-Zeitintervall ausgedehnten Versuche (z. B. Versuch 1 und 3) lassen das Gesagte genügend deutlich erkennen.

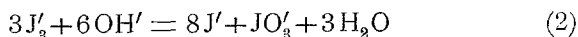
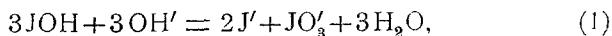
Zusammenfassung.

In den Jod und Hydroxylion enthaltenden Lösungen stellt sich mit relativ großer Geschwindigkeit das »Jod-Hypoioditgleichgewicht«



ein. Letzteres ist zeitlich instabil, denn weder JOH noch J_2 kann neben OH' bestehen, ohne der Umwandlung in Jodat zu unterliegen.

Durch geeignete Wahl der Konzentrationen hat man es in der Hand, das Jod-Hypoioditgleichgewicht praktisch vollständig nach der einen oder der anderen Seite der Reaktionsgleichung zu verschieben und die der zeitlichen Messung zugänglichen Bruttovorgänge



herbeizuführen.

Das Zeitgesetz *A* der ersten Reaktion wurde in den vorhergehenden Arbeiten ermittelt. Es wurde für 25° C., der

Temperatur, auf welche sich auch die folgenden Zeitgesetze beziehen, gefunden:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = 87 \frac{[\text{J}][\text{JOH}]^2}{[\text{OH}']} \quad (A)$$

Der Temperaturkoeffizient ist 2·1.

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion (2) war Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Zur Verwendung gelangten Reaktionsgemische, in denen die Hydroxylionkonzentration klein, aber konstant war.

Die Zeitversuche ergaben, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. L. C. Forster, daß die Jodatbildung durch Hydroxylion beschleunigt und durch Jodion verzögert wird, daß also die Zeitgleichung

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']^x}{[\text{J}]^y} K[\text{J}'_3]^z,$$

in welcher x , y und z positive Zahlen sind, zu Recht besteht. Es wurde außerdem festgestellt, daß Elektrolyte hemmend und Temperaturerhöhung außerordentlich fördernd auf die Jodatbildung wirken.

Die Werte von x , y und z erwiesen sich als von den Versuchsbedingungen abhängig. Bei relativ großem $[\text{OH}']$ und kleinem $[\text{J}]$ wurde $z = 2$, bei kleinem $[\text{OH}']$ und großem $[\text{J}]$ wurde $z = 3$ gefunden und hieraus auf das Bestehen zweier Zeitgesetze, nach welchen die Jodatbildung je nach den Versuchsbedingungen verläuft, geschlossen. Das Zeitgesetz *B* hat für große Geschwindigkeiten, das Zeitgesetz *C* für kleine Geschwindigkeiten Gültigkeit. Bei mittleren Geschwindigkeiten geht die Jodatbildung zu einem Bruchteil nach *B*, zu dem anderen nach *C* vor sich. Alle Momente, welche die Geschwindigkeit erhöhen, führen den Verlauf nach Zeitgesetz *B*, alle Momente, die hemmend wirken, den Verlauf nach Zeitgesetz *C* herbei.

Das Zeitgesetz *B* hat die Form

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = 2 \frac{[\text{OH}'][\text{J}'_3]^2}{[\text{J}]^3} \quad (B)$$

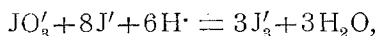
Es wurde nach der Methode von Harcourt und Esson ermittelt. Die Reaktion, die zufolge ihres raschen Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegt, wurde in einer $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ -Lösung gemessen. Ihr Temperaturkoeffizient ist 6.

Das Zeitgesetz *C* hat die Form

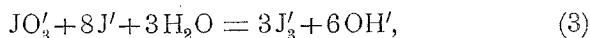
$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = 1.5 \times 10^{11} \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6} \quad (C)$$

Es wurde in einer Carbonat-Bicarbonatlösung nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit ermittelt. Die Reaktion ist dreizehnter Ordnung. Ihr Temperaturkoeffizient ist 23. Letzterer sowie die Reaktionsordnung sind demnach ganz außergewöhnlich hoch. Die dem Zeitgesetze *C* gehorchenden Reaktionen liegen zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes hart an der Grenze der Meßbarkeit.

Die Reaktion der Jodatbildung nach Zeitgesetz *C* steht in naher Beziehung zur inversen Reaktion des Jodaterfalles nach



beziehungsweise



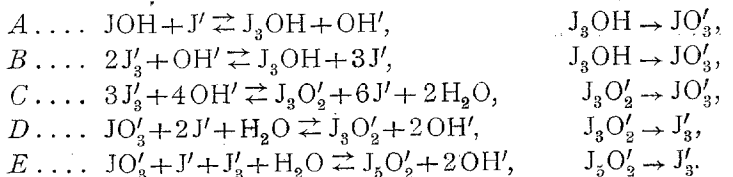
für welche S. Dushman in einer Essigsäure-Acetatlösung die Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = 2 \times 10^{-18} \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^2}{[\text{OH}]^2}, \quad (D)$$

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = 0.7 \times 10^{-18} \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}][\text{J}_3]}{[\text{OH}]^2} \quad (E)$$

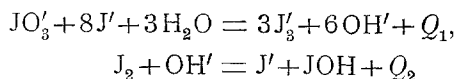
und den Temperaturkoeffizienten 1.4 gefunden hat.

Die Zeitgesetze *A* bis *E* machen für die zugehörigen Reaktionen folgende Reaktionswege äußerst wahrscheinlich:



Die Stoffe J_3OH , beziehungsweise $J_3O'_2$ und $J_5O'_2$ sind analog den Polyjodiden als lockere Verbindungen von Jod mit JOH , beziehungsweise JO'_2 , dem Anion der jodigen Säure, aufzufassen. Sie entstehen nach sich sehr rasch einstellenden Gleichgewichten und ihr weiterer zu JO'_3 , beziehungsweise J'_3 führender Zerfall ist für die einzelnen Bruttovorgänge geschwindigkeitsbestimmend.

Auf Grund der Zeitgesetze *A* bis *E* und der letzteren zugeordneten Reaktionsmechanismen konnten nach einem, im Prinzip neuen Verfahren aus den Geschwindigkeitskoeffizienten die Konstanten des Jod-Jodatgleichgewichtes und Jod-Hypoioditgleichgewichtes und aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze die Wärmetönungen der Reaktionen



in guter Übereinstimmung mit den bekannten, auf anderem Wege ermittelten Werten berechnet werden.

Es wurde schließlich gezeigt, daß der bei der Bildung von Jodat aus Jod und Hydroxylion beobachtete Zeitgesetzwechsel unter eine allgemeine Gesetzmäßigkeit fällt, die näher erörtert und als »Reguliergesetz« bezeichnet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1909 angefangen und im Mai 1911 abgeschlossen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Vorstand unseres Laboratoriums, meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle meines Dankes zu versichern.
