

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.¹

VIII.

Die Temperaturkoeffizienten der reziproken Reaktionen des Jod-Jodat- gleichgewichtes

von

Anton Skrabal.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Karl Franzens-Universität zu Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

Inhalt: Einleitung. Bildung von Jodat aus Jod und aus Trijodion. Jodatbildung in Karbonat-Birkarbonat-Lösung. Jodatbildung in Acetat-Lösung. Jodatzerfall in Essigsäure-Acetat-Lösung. Jodatzerfall in Monophosphat-Diphosphat-Lösung. Jodatzerfall in Flußsäure-Fluorid-Lösung. Jodatzerfall in Sulfat-Bisulfat-Lösung. Jodatzerfall in Cadmiumjodid-Lösung. Allgemeines über die Temperaturkoeffizienten. Zusammenfassung.

Einleitung.

In den vorhergehenden Mitteilungen wurde gezeigt, daß die kinetischen Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen mit den Wärmetönungen der Gleichgewichtsreaktionen $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Hypoiodit}$ und $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodat}$ in formelmäßiger Beziehung stehen. Unter einem hat sich die Notwendigkeit ergeben, unsere bisherigen Vorstellungen über die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, die in der sogenannten R. G. T. Regel ihren Ausdruck finden, einer gründlichen

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911); 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697.

Revision zu unterziehen. Bevor auf die mannigfachen Konsequenzen der neuen Erkenntnis eingegangen wird, soll letztere aber vornächst auf eine breitere experimentelle Basis gestellt werden, was Aufgabe vorliegender Untersuchung ist.

Bekanntlich war es van 't Hoff,¹ welcher zuerst darauf aufmerksam gemacht hat, »daß der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10° ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt«. Für das Verhältnis $k_{t+10} : k_t$, das van 't Hoff als »Geschwindigkeitsquotienten oder Geschwindigkeitsverhältnis für 10°« bezeichnet hat, hat sich später die Bezeichnung »Temperaturkoeffizient«² eingebürgert und obige Erfahrungstatsache ist unter dem Namen »Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel« oder kurz R. G. T. Regel in Abhandlungen und in Lehr- und Handbücher übergegangen.

Gleichzeitig hat van 't Hoff gezeigt, »daß in der großen Mehrheit der beobachteten Fälle das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° mit steigender Temperatur abnimmt«.

Die Dunkelreaktionen bei hoher Temperatur zeigen ein ähnliches Verhalten wie die später untersuchten Lichtreaktionen, die ebenfalls durch einen von Eins nur wenig verschiedenen Temperaturkoeffizienten charakterisiert sind.³

An dem Tatsachenbestand hat sich seither nichts von Wesentlichkeit geändert. Die äußersten Grenzen haben sich zwar etwas erweitert,⁴ doch kann man den Anschluß an die Erfahrung wieder herstellen, indem man der R. G. T. Regel die Form gibt: Die Temperaturkoeffizienten meßbarer

¹ Vgl. z. B. J. H. van 't Hoff, Vorlesungen, 1. Heft (Braunschweig 1898), p. 222 ff.

²) Diese Bezeichnungsweise soll, obwohl sie keine ganz glückliche ist, denn mit diesem Namen wäre besser der Differentialquotient $\frac{dk}{dT}$ oder $\frac{d \ln k}{dT}$ zu belegen gewesen, auch im folgenden beibehalten werden, nachdem sie sich, wie erwähnt, das Bürgerrecht ersessen hat.

³ Vgl. z. B. J. Plotnikow, Photochemie, Halle a. S. 1910, p. 115.

⁴ Von den Enzymreaktionen soll hier abgesehen werden.

Reaktionen liegen im allgemeinen zwischen 1 und 7 und häufen sich zwischen 2 und 3,¹

Das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten zweier Reaktionen oder — wie van 't Hoff sagt — die »Ausweichung« ist daher im allgemeinen von der Größenordnung 10^0 , im äußersten Falle $10^{\pm 1}$.

Die stärkste Ausweichung ist nach van 't Hoff² bei reziproken Umwandlungen, welche von großen Wärmetönungen begleitet sind, zu erwarten. Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten zweier inverser, zu einem Gleichgewicht führenden Reaktionen mit k und k' , so gilt für zwei um 10° auseinanderliegende Temperaturen

$$\ln \left(\frac{k'}{k} \right)_{T+10} - \ln \left(\frac{k'}{k} \right)_T = \frac{10 Q}{RT(T+10)}$$

oder, da

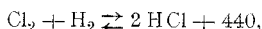
$$\frac{k'_{T+10}}{k'_T} = \tau' \quad \text{und} \quad \frac{k_{T+10}}{k_T} = \tau,$$

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10 Q}{RT(T+10)}$$

Für Q in Ostwald'schen Kalorien³ wird $R = 0 \cdot 01985$ und

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8 Q}{T(T+10)}. \quad (*)$$

Nehmen wir mit van 't Hoff für Q einen der höchsten Werte, Salzsäurebildung und Spaltung:



so wird für $T = 273$ die Ausweichung $\tau' : \tau = 17 \cdot 6$.

Also auch in diesem extremen Falle, der der Messung weder der Gleichgewichtslage, noch der Geschwindigkeit nach zugänglich ist, und für welchen nebenbei bemerkt die gemachte Voraussetzung der Reziprozität nicht zutrifft,⁴ ist die Ausweichung immer noch von der Größenordnung 10.

¹ Vgl. J. von Halban, Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

² L. c. p. 231.

³ Auf diese Einheit beziehen sich alle folgenden Wärmetönungen.

⁴ Vgl. Abegg-Auerbach, Handbuch anorg. Chem. IV, 2 (1913) p. 112. Die Reziprozität besteht hingegen bei der analogen Jod-Wasserstoff-Reaktion (ibid. 414, M. Bodenstein), doch ist hier das Q sehr klein und damit wieder die Ausweichung gering.

Überlegungen, die lediglich die thermodynamischen Gesetze der Reaktionsisotherme (Massenwirkungsgesetz) und Reaktionsisochore (Veränderlichkeit der Konstante des Massenwirkungsgesetzes mit der Temperatur) sowie das kinetische Fundamentalgesetz, wonach die Geschwindigkeit potenzierten Konzentrationen proportional ist, zur Grundlage haben, führen jedoch zu einer Gleichung, aus welcher hervorgeht, daß die Ausweichung unter Umständen von weit höherer Größenordnung als $10^{\pm 1}$ sein kann.

Ihren Ausgang nehmen diese Überlegungen von der Tatsache, wonach es möglich ist, Konzentrationen und damit Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege zu ermitteln. Auch nach diesem Verfahren lassen sich Gleichgewichtskonstante oder potenzierte Werte derselben als Quotient zweier Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen, doch hat das Verfahren mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes nichts zu tun, indem die beiden Reaktionen, aus deren Geschwindigkeitskoeffizienten das Gleichgewicht sich ermittelt, auch gleichgerichtet sein können und es in der Regel auch sind.

Inauguriert wurde dieses Verfahren durch W. Ostwald und S. Arrhenius,¹ welche aus der Beschleunigung säure- oder alkaliempfindlicher Reaktionen Wasserstoff- und Hydroxylionkonzentrationen und damit die Affinitätskonstanten schwacher Säuren und Basen und die Hydrolysenkonstanten ihrer Salze auf kinetischem Wege herleiteten. Aber nicht nur einfache Dissoziationsgleichgewichte, sondern — wie ich vor kurzem gezeigt habe² — auch die Konstanten sehr komplizierter Oxydations-Reduktionsgleichgewichte lassen sich nach dem gleichen Prinzip kinetisch ermitteln.

Um ganz klar zu sein, soll dieses Prinzip an einem einfachen Beispiel dargetan werden. Nehmen wir an, als säureempfindliche Reaktion liege die Zuckerinversion vor, deren Verlauf bekanntlich durch das Zeitgesetz

¹ Literatur bei S. Arrhenius, Theorien der Chemie, 2. Aufl. (Leipzig 1909), p. 153 und 200.

² Vgl. die Mitteilungen V und VI und Zeitschr. für Elektrochemie, 17 (1911), 665.

$$-\frac{d[Z]}{d\vartheta} = k[H\cdot][Z], \quad (1)$$

worin ϑ die Zeit, k eine Konstante und die Klammerausdrücke Konzentrationen bedeuten, geregelt ist. Um den Wert von k zu erfahren, untersuchen wir die Inversionsgeschwindigkeit in Gegenwart einer starken Säure, die wir in erster Annäherung als vollständig dissoziiert annehmen wollen.

Ein zweitesmal soll die Zuckerinversion in essigsaurer Lösung untersucht werden. Am einfachsten liegen die Dinge, wenn wir nicht Essigsäure allein, sondern letztere neben Natriumacetat anwenden, weil dann nach der Lage der Affinitätskonstante der Essigsäure (ihre Formel soll der Kürze halber HAc geschrieben werden) die Konzentration von $H\cdot$ gegenüber den Konzentrationen von HAc und Ac' verschwindend klein ist.¹ Wir werden dann das Zeitgesetz finden

$$-\frac{d[Z]}{d\vartheta} = k' \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z], \quad (2)$$

worin wir für $[HAc]$ die »analytische Konzentration« der Essigsäure und für $[Ac']$ in erster Annäherung die Konzentration des angewandten Acetats setzen können.

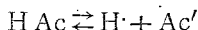
Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' der beiden Zeitgesetze (1) und (2) muß die Beziehung bestehen

$$\frac{k'}{k} = K, \quad (3)$$

worin K die Dissoziationskonstante der Essigsäure bedeutet:

$$K = \frac{[H\cdot][Ac']}{[HAc]}. \quad (4)$$

Die in Essigsäure-Acetatlösung verlaufende Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang, dessen Zeitgleichung durch (1) beschrieben ist, das sich rasch einstellende, praktisch einseitige Gleichgewicht



¹ Daß damit die Inversionsgeschwindigkeit unmeßbar klein wird, hat nichts zur Sache.

vorgelagert ist. Setzen wir den Wert von $[H^*]$ aus Gleichung (4) in Gleichung (1) ein, so ergibt sich das Zeitgesetz (2):

$$\frac{-d[Z]}{dt} = k[H^*][Z] = k \frac{K[HAc]}{[Ac']} [Z] = k' \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z].$$

Im Falle der Essigsäure-Acetalösung verläuft die Reaktion in einem Medium, das in bezug auf den die Geschwindigkeit bestimmenden Stoff Wasserstoffion komplexer Natur ist.

Ist die Dissoziationskonstante K der Essigsäure nicht bekannt, so können wir den Wert derselben aus den gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' nach Gleichung (3) berechnen und haben somit eine Gleichgewichtskonstante aus kinetischen Größen hergeleitet.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Ermittlung der Gleichgewichte $Jod \rightleftharpoons Jodid + Hypojodit$ und $Jod \rightleftharpoons Jodid + Jodat$ auf kinetischem Wege, nur mit dem Unterschied, daß wir hier die in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auftretenden Stoffe (im Falle der Zuckerinversion das Wasserstoffion) nicht kennen, sondern ihre Existenz ad hoc annehmen müssen. In eine ähnliche Zwangslage wären wir im Falle der Zuckerinversion versetzt, wenn das Wasserstoffion sehr unbeständig sein würde, d. h. wenn starke Säuren unbekannt wären. Inversionsversuche mit verschiedenen schwachen Säuren und ihren Salzen würden dann zwar die Existenz des Stoffes H^* aus kinetischen Gründen wahrscheinlich machen, wir hätten aber keine Mittel, die Affinitätskonstanten dieser schwachen Säuren auf kinetischem Wege zu erfahren. Dagegen würden wir aber immer noch imstande sein, die Gleichgewichtsbedingungen der schwachen Säuren und ihrer Salze untereinander kinetisch zu ermitteln. Zu diesem Zwecke messen wir wieder die Inversionsgeschwindigkeit, das einmal z. B. in einer Essigsäure-Acetalösung (Zeitgleichung 2), das anderemal z. B. in einer Borsäure-Boratlösung, wobei wir das analoge Zeitgesetz

$$\frac{-d[Z]}{dt} = k'' \frac{[HBO_2]}{[BO_2']} [Z] \quad (5)$$

erhielten. Aus der Form der beiden Zeitgleichungen (2) und (5) schließen wir auf den »Mechanismus« der Reaktionen und gelangen zur naheliegenden aber hypothetischen¹ Annahme, daß beide Reaktionen über den hypothetischen, instabilen Stoff H^* verlaufen, daß sich dieser Zwischenstoff nach $HAc \rightleftharpoons H^* + Ac'$, beziehungsweise $HBO_2 \rightleftharpoons H^* + BO_2'$ im Gleichgewicht befindet mit den der Konzentration nach meßbaren Stoffen HAc und Ac' , beziehungsweise HBO_2 und BO_2' und daß schließlich bei beiden Reaktionen der Vorgang

¹ Wir setzen immer voraus, daß starke Säuren unbekannt wären.

$$\frac{-d[Z]}{d\vartheta} = k[\text{H}\cdot][Z]$$

geschwindigkeitsbestimmend ist. Setzen wir in diese Gleichung für $[\text{H}\cdot]$ den Wert aus

$$[\text{H}\cdot][\text{Ac}'] = k_1[\text{HAc}],$$

beziehungsweise

$$[\text{H}\cdot][\text{BO}_2'] = k_2[\text{HBO}_2],$$

so erhalten wir

$$\frac{-d[Z]}{d\vartheta} = k k_1 \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}']} [Z] = k' \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}']} [Z],$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[Z]}{d\vartheta} = k k_2 \frac{[\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2']} [Z] = k'' \frac{[\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2']} [Z],$$

und hieraus

$$\begin{aligned} k k_1 &= k' \\ k k_2 &= k''. \end{aligned}$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen fällt das unbekannte k heraus und die Elimination von k_1 und k_2 ergibt das Gleichgewicht

$$\frac{k'}{k''} = \frac{[\text{Ac}'][\text{HBO}_2]}{[\text{HAc}][\text{BO}_2']} = \text{konstant.}$$

Wir haben somit das Gleichgewicht zwischen Borsäure, Borat, Essigsäure und Acetat ermittelt und als Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt.

Der Gedankengang, welcher der kinetischen Bestimmung der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Jods zugrunde liegt, und der, welcher uns soeben bei der kinetischen Ermittlung des Gleichgewichtes $\text{HBO}_2 + \text{Ac}' \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{BO}_2'$ dienlich war, ist ganz derselbe.

Ganz allgemein: Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Reaktionen mit dem nämlichen geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang muß sich immer ein Gleichgewicht berechnen lassen.

Kehren wir wieder zur Zuckerinversion in mineralsaurer, beziehungsweise Essigsäure-Acetat-Lösung zurück, so läßt sich — und hier setzt die neue Erkenntnis ein — sehr leicht zeigen, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion in diesen beiden Lösungen notwendig ein anderer sein muß.

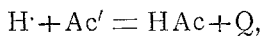
Zu diesem Zwecke setzen wir die Gleichung (3) für zwei um 10° auseinanderliegende Temperaturen an und erhalten durch Division der beiden Gleichungen:

$$\frac{\frac{k'_{T+10}}{k'_T}}{\frac{k_{T+10}}{k_T}} = \frac{K_{T+10}}{K_T}, \quad (5)$$

worin der Zähler des linksseitigen Bruches der Temperaturkoeffizient der in Essigsäure-Acetat-Lösung verlaufenden Zuckerinversion, der Nenner der Temperaturkoeffizient der in Gegenwart von Mineralsäure vor sich gehenden Reaktion ist. Bezeichnen wir diese beiden Temperaturkoeffizienten mit τ' , beziehungsweise τ , so lautet Gleichung (5):

$$\frac{\tau'}{\tau} = \frac{K_{T+10}}{K_T}. \quad (6)$$

Ist Q die Wärmetönung der Reaktion



also die Assoziationswärme der Essigsäure (d. i. die Dissoziationswärme mit entgegengesetztem Vorzeichen), so ergibt die Gleichung der Isochore:

$$\ln \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{10 Q}{R T(T+10)} \quad (7)$$

und (7) in (6) eingesetzt:

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10 Q}{R T(T+10)}} \quad (8)$$

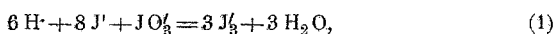
Wir setzen dabei voraus, daß sowohl die Temperaturkoeffizienten τ und τ' als auch die Assoziationswärme Q der Essigsäure innerhalb einer Temperaturspanne von 10° von

der Temperatur unabhängig ist, was praktisch ungefähr zutrifft.¹

Aus der Formel (8) ist zu ersehen, daß nur dann $\tau' = \tau$, wenn $Q = 0$ ist. Nachdem aber chemische Reaktionen von einer Wärmetönung begleitet sind, so wird im allgemeinen τ' von τ verschieden sein müssen. Und zwar ist $\tau' > \tau$, wenn $Q > 0$ und $\tau' < \tau$, wenn $Q < 0$. In unserem Falle ist Q ungefähr $+6$, woraus sich für $T = 273 + 25$ ergibt: $\tau' : \tau = 1.034$. Diese Ausweichung ist so gering, daß sie innerhalb des Fehlers fällt, mit welchem die Messungsergebnisse bei Bestimmung von Temperaturkoeffizienten in der Regel behaftet sind.

Die Ausweichung wird hingegen sehr beträchtlich, wenn die Wärmetönung Q der Komplexbildungsreaktion sehr groß ist, wenn der in einen Komplex übergeführte Stoff nach einer höheren Potenz am Zeitgesetze teilnimmt oder wenn mehrere der am Zeitgesetze teilhabenden Stoffe in Komplexformen übergeführt werden.

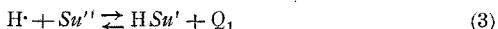
Um dies wieder an einem Beispiel darzutun, wählen wir die von S. Dushman² gemessene Reaktion der Bildung von Jod aus Jodat und Jodid in saurer Lösung



die dem Zeitgesetze gehorcht

$$\frac{-d[\text{J O}_3']}{dt} = k [\text{H}^+]^2 [\text{J}]^2 [\text{J O}_3'] \quad (2)$$

Durch Zusatz einer hinreichenden Menge von z. B. Natriumsuccinat ($\text{Na}_2 \text{Su}$) kann das Reaktionsgemisch im Sinne der Reaktion



in bezug auf Wasserstoffion komplex gemacht werden. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion sei

$$\frac{[\text{H}^+] [\text{Su}'']}{[\text{HSu}']} = k_4 \quad (4)$$

¹ Auf die Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur komme ich im 10. Kapitel vorliegender Arbeit, auf die allgemeine Funktion $k = f(T)$ in einer folgenden Untersuchung zurück.

² Journ. of phys. Chem. 8 (1904), 453.

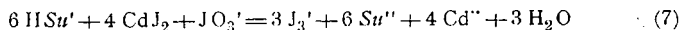
Fügen wir noch dem Reaktionsgemisch eine hinreichende Menge eines stark dissoziierten Cadmiumsalzes hinzu, so wird ersteres zufolge Verlaufes, z. B. der Reaktion



auch in bezug auf Jodion komplex. Die Konstante dieser Komplexbildungsreaktion sei

$$\frac{[J']^2 [Cd'']}{[CdJ_2]} = k_2. \quad (6)$$

Die Gleichung der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion wird lauten



und das entsprechende Zeitgesetz

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = k' \frac{[HSn']^2 [CdJ_2]}{[Sn'']^2 [Cd'']} [JO_3']. \quad (8)$$

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der Zeitgesetze (2) und (8) wird die Beziehung bestehen müssen

$$\frac{k'}{k} = k_1^2 k_2. \quad (9)$$

Voraussetzung für die Richtigkeit dieses Ansatzes ist abermals, daß die Vorgänge (3) und (5) sehr viel rascher verlaufen als Reaktion (7), womit während der ganzen Zeit Gleichgewicht in Bezug auf (3) und (5) besteht.

Setzen wir Gleichung (9) wieder für zwei um 10° auseinander liegende Temperaturen an, so erhalten wir durch Division

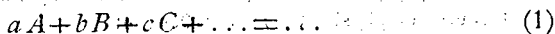
$$\frac{\tau'}{\tau} = \left(\frac{k_1(T+10)}{k_1(T)} \right)^2 \frac{k_2(T+10)}{k_2(T)} \quad (10)$$

und hieraus

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10(2Q_1 + Q_2)}{RT(T+10)}. \quad (11)$$

Im gewählten Beispiel ist $Q_1 = 18.2$ und Q_2 ungefähr 32.7 (vgl. Kapitel 9) woraus sich für $T = 273 - 25$ berechnet: $\tau' : \tau = 1.48$. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (7) muß daher ein- und einhalbmals so groß sein als der der Reaktion (1), ein Unterschied, der bereits merklich ist.

Führen wir nunmehr diese Betrachtungen ganz allgemein durch. Es sei die Reaktion



gegeben und das Zeitgesetz dieser Reaktion laute

$$v = k[A]^m[B]^n \dots [X]^x[Y]^y \dots \quad (2)$$

Die Stoffe X, Y... fehlen in der Bruttogleichung (1), sie wirken also als »Katalysatoren«. Die Summe

$$(m+n+q+\dots+x+y+\dots)$$

ist dann die sogenannte »Reaktionsordnung«. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (1) sei τ .

Die am Zeitgesetz (2) teilnehmenden Stoffe sollen nun nach rasch und praktisch vollständig verlaufenden Reaktionen

$$\left. \begin{aligned} A &= A_0 + Q_1 \\ B &= B_0 + Q_2 \\ \dots &\dots \dots \\ X &= X_0 + q_1 \\ Y &= Y_0 + q_2 \\ \dots &\dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

in die Komplexformen $A_0, B_0, \dots, X_0, Y_0, \dots$ übergeführt werden.

Die Bruttogleichung der zwischen diesen Stoffen verlaufenden Reaktion lautet

$$a A_0 + b B_0 + c C_0 + \dots = \dots \quad (4)$$

und ihr Zeitgesetz

$$v = k' [A_0]^m [B_0]^n \dots [X_0]^x [Y_0]^y \dots \quad (5)$$

Zwischen dem Temperaturkoeffizienten τ' der Reaktion (4) und dem der Reaktion (1) gilt dann die Beziehung

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10}{RT(T+10)} (m Q_1 + n Q_2 + \dots + x q_1 + y q_2 + \dots) \quad (**)$$

oder

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)} (m Q_1 + n Q_2 + \dots + x q_1 + y q_2 + \dots)} \quad (**)$$

Von der van 't Hoff'schen Formel (*) auf p. 1159 unterscheidet sich unsere Gleichung (**) prinzipiell dadurch, daß letztere mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes nichts zu tun hat und daher einer weitgehenden Anwendbarkeit und Überprüfung fähig ist, formell aber dadurch, daß an Stelle der einfachen Wärmetönung in der van 't Hoff'schen Gleichung eine Summe von multiplen Wärmetönungen tritt.

Demgemäß sind nach der Gleichung (**) sehr viel größere Ausweichungen zu erwarten. Für 25° C., bei welcher Temperatur die Mehrzahl der kinetischen Messungen vorgenommen zu werden pflegt, geht Gleichung (**) über in

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{\Sigma \sigma Q}{406} = 0.002463 \Sigma \sigma Q, \quad (***)$$

wenn wir der Kürze halber setzen

$$m Q_1 + n Q_2 + \dots + x q_1 + y q_2 + \dots = \Sigma \sigma Q,$$

und für eine Reaktion achter Ordnung

$$(m + n + \dots + x + y + \dots = 8)$$

wird die Ausweichung $10^{\pm 3}$, wenn

$$Q_1 = Q_2 = \dots = q_1 = q_2 = \dots = \pm 100,$$

und $10^{\pm 8}$, wenn $Q_1 = \dots = q_1 = \dots = \pm 400$.

Aus diesen Ausweichungen geht hervor, daß Reaktionen denkbar sind, deren Temperaturkoeffizient ungeheuer groß, als auch solche, deren Koeffizient äußerst klein ist. Aus unserer Formel (**) ist ferner herauszulesen, daß Reaktionen mit derart extremen Temperaturkoeffizienten in der Regel mit außerordentlich kleiner Geschwindigkeit verlaufen werden. Es besteht daher im allgemeinen wenig Hoffnung, solche Reaktionen messend verfolgen zu können.

Die Gründe der Unmeßbarkeit solcher Reaktionen können zweifacher Art sein. Wenn wir von einer meßbaren Reaktion ausgehen und vornächst nur die Stoffe in Komplexformen überführen, welche wohl am Zeitgesetz, nicht aber an der

Bruttogleichung teilnehmen, so ändert sich nur die Geschwindigkeit der Reaktion, und zwar im Sinne kleinerer Geschwindigkeitswerte. Führen wir hingegen Stoffe, die am Zeitgesetz und an der Bruttogleichung teilnehmen, in Komplexe über, so ändert sich nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch deren schließliche Gleichgewichtslage, und zwar im Sinne der inversen Reaktion, so daß mit der Geschwindigkeit auch der Umsatz äußerst klein wird. Die Reaktion ist dann unmeßbar sowohl aus kinetischen wie aus statischen Gründen. Nach allem haben wir extreme Temperaturkoeffizienten bei solchen Reaktionen zu suchen, die an der Grenze der Meßbarkeit liegen.

Mit der Verschiebung des Gleichgewichtes geht selbstredend auch eine solche Wärmetönung der Bruttoreaktion Hand in Hand. War Q die Wärmetönung der ursprünglichen Reaktion (1), so ist die Wärmetönung U der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion (4):

$$U = Q - (a Q_1 + b Q_2 + c Q_3 + \dots). \quad (****)$$

Bei Reaktionen mit extremen Temperaturkoeffizienten wird Q in der Regel klein gegenüber der Klammernsumme sein, so daß das U dem Vorzeichen und Werte nach im wesentlichen durch die Komplexbildungswärmen und die Molekülkoeffizienten der Bruttogleichung bestimmt wird.

Im folgenden soll die Gleichung (***) an Reaktionen hoher Ordnung experimentell überprüft werden. Ich wählte zu diesem Zwecke die nach dem Zeitgesetz C (vgl. Mitteilung V) verlaufende Reaktion der Bildung von Jodat aus Trijodion, eine Reaktion, die 13. Ordnung ist und in dieser Hinsicht unter den bisher aufgedeckten Zeitgesetzen den extremsten Fall vorstellt. Weil aber dieses Zeitgesetz den Charakter eines Grenzesetzes besitzt, die kinetischen Verhältnisse zufolge simultaner Vorgänge sehr kompliziert liegen, so wählte ich als zweites, einfaches und daher überzeugenderes Beispiel die inverse Reaktion des Jodaterfalls, deren von Dushman aufgezeigtes Zeitgesetz (5. Ordnung) innerhalb des bisher untersuchten Konzentrationsbereiches streng erfüllt ist.

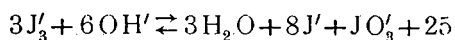
Bildung von Jodat aus Jod und aus Trijodion.

Wie in Mitteilung V gezeigt wurde, sind die Zeitgesetze

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6} \quad (C)$$

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

der reziproken Reaktionen

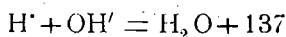


miteinander durch die Relationen verknüpft:

$$\frac{K_c}{K_d} = \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^8}{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}']^6} = K = \text{konstant für konst. Temp.}$$

$$\ln \frac{\tau_c}{\tau_d} = \frac{-10 \times 25}{RT(T+10)}$$

Die Konstanten des Zeitgesetzes D sind im allgemeinen sehr viel genauer zu ermitteln als die des Zeitgesetzes C , das, wie schon erwähnt, ein Grenzgesetz ist. Wir wollen daher letztere aus ersteren nach obigen Gleichungen berechnen. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß τ_d für mineralisaure Lösungen den Wert 1·25 besitzt. Fassen wir letztere Lösung als komplex in bezug auf OH' auf, so berechnet sich aus der Komplexbildungswärme



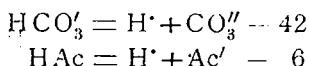
der Wert von τ_d für Laugenlösungen und 25° nach

$$\log \frac{\tau_d}{1 \cdot 25} = \frac{2 \times 137}{406}$$

zu 5·91. Hieraus berechnen sich für die Koeffizienten τ_c des Zeitgesetzes C

für Lösungen von: OH' $\text{HCO}'_3 + \text{CO}''_3$ $\text{HAc} + \text{Ac}'$ H'
 die Werte von τ_c (25°): 5·13 44·3 100 115,

denen neben der Neutralisationswärme 137 die Dissoziationswärmern

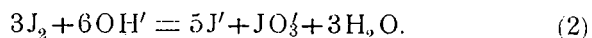
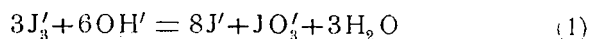


zugrunde liegen.

Der Laugenwert von τ_c (berechnet 5·13) wurde in Mitteilung VI experimentell zu zirka 4 ermittelt. Die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment liegt noch innerhalb der Versuchsfehler. Dagegen wurde in Mitteilung V der Karbonat-Bikarbonatwert (berechnet 44·3) experimentell nicht unwesentlich zu klein gefunden (20·6 und 26·2), doch liegt auch hier die Abweichung in der Richtung, welche im Hinblick auf den Charakter der Zeitgleichung C als Grenzgesetz zu erwarten ist. Im folgenden soll versucht werden, den Grenzbedingungen, unter welchen das Zeitgesetz C zu Recht besteht, näherzukommen und die für Karbonatlösungen und Acetatlösungen berechneten Temperaturkoeffizienten (44·3, beziehungsweise 100) experimentell zu verifizieren.

Die in der Einleitung angestellten theoretischen Überlegungen lassen auch die Form der Zeitgesetze und die kinetischen Konstanten der Reaktion Jod \rightarrow Jodat voraussehen und berechnen, falls das Jod im Reaktionsgemisch nicht als Trijodion, sondern als solches (J_2) vorliegt.

Für diese zwei Fälle lauten die Bruttogleichungen



Das Trijodion ist nun als komplex in bezug auf J_2 aufzufassen, und zwar im Sinne der Gleichung



Besteht während des Reaktionsverlaufes Gleichgewicht nach

$$\frac{[\text{J}_2][\text{J}']}{[\text{J}'_3]} = k = 1 \cdot 3 \times 10^{-3} \quad (25^\circ), \quad (4)$$

so sind die Beziehungen der Geschwindigkeitskonstanten der Zeitgesetze der Vorgänge (1) und (2)

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_c \frac{[\text{OH}]^4 [\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K'_c \frac{[\text{OH}]^4 [\text{J}_2]^3}{[\text{J}]^3} \quad (6)$$

durch die Gleichung

$$\frac{K_c}{K'_c} = k^3, \quad (7)$$

die der Temperaturkoeffizienten durch die Gleichung

$$\log \frac{\tau_c}{\tau'_c} = \frac{10 \times 3 \times 37.5}{2 \cdot 3RT(T+10)} = \frac{3 \times 37.5}{406} = 0.2772 \quad (25^\circ) \quad (8)$$

geregelt.

Aus letzterer ergibt sich

$$\tau'_c = 0.528 \tau_c. \quad (9)$$

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (2) muß also 0.528 mal so groß sein als der der Reaktion (1).¹

¹) Analog gelten für den Verlauf der Reaktion (1) und (2) nach Zeitgesetz B die Zeitgleichungen

$$\frac{d[\text{JO}_3]}{d\vartheta} = Kb \frac{[\text{OH}][\text{J}_2]^2}{[\text{J}]^3}$$

$$\frac{d[\text{JO}_3]}{d\vartheta} = Kb' \frac{[\text{OH}][\text{J}_2]^2}{[\text{J}]}$$

und die zugehörigen Beziehungen

$$\frac{Kb}{Kb'} = k^2$$

$$\log \frac{\tau_b}{\tau_{b'}} = \frac{2 \times 37.5}{406} = 0.1848 \quad (25^\circ)$$

oder

$$\tau_{b'} = 0.653 \tau_b.$$

Bisher wurden auf kinetischem Wege die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Stoffen J' , J'_3 , JOH und JO'_3 (und zwar sowohl die Gleichgewichtskonstanten als auch die betreffenden Wärmetönungen) hergeleitet. Wenn es gelingen würde, den Verlauf der Reaktion (2) nach Zeitgesetz B' oder C' experimentell zu realisieren, so wären damit gleichzeitig das Trijodiongleichgewicht und die zugehörige Wärmetönung kinetisch ermittelt, indem sich dann diese Größen z. B. nach Gleichung (7) und (8) aus kinetischen Daten berechnen ließen. Damit wären aber sämtliche, bisher auf statischem, elektromotorischem und kalorimetrischem Wege ermittelten Gleichgewichtsgrößen auch auf kinetischem Wege in Erfahrung gebracht und zwischen der Statik und Kinetik des ganzen Komplexes der Jodlaugenreaktionen und der inversen Vorgänge wäre restlos ein zahlenmäßiger Zusammenhang hergestellt.

Leider sind dahin gerichtete Versuche, die auf meine Veranlassung im hiesigen Institut angestellt wurden, ergebnislos geblieben. Die Schwierigkeiten liegen in der Isolierung der Reaktion (2), indem, je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration von OH' und J'), neben J_2 immer entweder J'_3 oder JOH vorhanden ist, so daß die simultanen Vorgänge $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $J'_3 \rightarrow JO'_3$, beziehungsweise $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $JOH \rightarrow JO'_3$ resultieren. Die Messung der simultanen Reaktionen $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $J'_3 \rightarrow JO'_3$ würde zwar auch zu den gewünschten kinetischen Daten führen, doch wurde sie als von dem Gegenstand dieser Abhandlung zu sehr abseitsliegend auf eine spätere Zeit vertagt.

Jodatbildung in Karbonat-Bikarbonat-Lösung.

Die Messung der Geschwindigkeit erfolgte bei konstanten Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion. Damit letztere wirklich als konstant hingestellt werden konnten, mußten im Hinblick auf die hohen Potenzen von $[OH']$ und $[J']$ im Zeitgesetze die angewandten Mengen von Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ und KJ gegenüber derjenigen von J_2 sehr groß bemessen werden. Durch eine einfache Über-

schlagsrechnung kann man sich davon überzeugen, daß sie bei den folgenden Versuchen tatsächlich hinreichend groß gewählt worden sind.

Den Messungen lag der Gedanke zugrunde, dem Charakter des Zeitgesetzes C als Grenzgesetz Rechnung zu tragen und durch allmähliche Verringerung der Geschwindigkeit, die mit den Konzentrationen und der Temperatur außerordentlich variabel ist, das Gebiet zu erreichen, wo die Koeffizienten dritter Ordnung eben konstant zu werden beginnen. Die Endglieder dieser Versuchskette sind die Versuche 1 bis 6.

Die Analysenmethode ist dieselbe wie in Mitteilung V. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Lösung von As_2O_3 in $NaHCO_3$ fixiert und der Überschuß an arseniger Säure mit einer ungefähr $1/200$ normaler Jodlösung zurückgemessen. Weil sich die einzelnen Versuche über mehrere Tage erstrecken und der Titer derartiger Jodlösungen mit der Zeit rasch abnimmt, mußte derselbe bei jeder Messung durch Einstellung gegen eine $1/100$ normale Thiosulfatlösung bestimmt werden.

Es bedeuten:

Δt Zeitdifferenz je zweier aufeinander folgender Messungen in Minuten;

i Wirkungswert von 100 cm^3 Reaktionsgemisch in Kubikzentimeter einer ungefähr $1/200$ normaler Jodlösung;

f Faktor dieser Jodlösung für $1/100$ normal;

c Laufende Konzentration in Kubikzentimetern $1/100$ normaler Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

Versuchsreihe.



1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

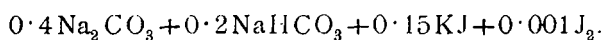
Δt	i	f	c	$10^7 k_3$
—	37.47	0.5099	19.09	—
170	36.05	0.5099	18.38	6.37
930	30.97	0.5047	15.63	6.10
1440	26.32	0.4974	13.09	6.06
2920	21.32	0.4869	10.38	5.90

2. Versuch.

$$t = 25.3^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	41.66	0.5008	20.86	—
120	31.08	0.5008	15.56	76.5
1380	11.54	0.4907	5.66	98.1
2520	7.20	0.4765	3.43	107.0

Versuchsreihe.



3. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	40.91	0.5099	20.86	—
1020	39.89	0.5047	20.13	0.835
1440	38.83	0.4974	19.31	0.745
2900	37.33	0.4869	18.17	0.600

4. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	43.30	0.4806	20.80	—
220	40.97	0.4806	19.68	6.18
1060	33.73	0.4749	16.02	6.21
1455	28.33	0.4657	13.20	6.33
2940	20.00	0.5137	10.27	6.37
5730	15.38	0.4942	7.60	6.84

5. Versuch.

$$t = 32.5^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	45.48	0.4404	20.03	—
95	35.53	0.4404	15.65	83.7
185	26.63	0.4404	11.73	81.7
250	20.63	0.4404	9.09	96.6
910	13.70	0.4265	5.84	94.6
1885	9.05	0.4120	3.73	112.9

6. Versuch.

$$t = 32.5^\circ$$

Δt	i	f	c	$10^7 k_3$
—	24.60	0.4404	10.83	—
215	20.23	0.4404	8.91	94.5
240	17.13	0.4404	7.54	104.3
910	12.78	0.4265	5.45	88.4
1880	8.83	0.4120	3.64	111.2

Nach Vollendung des Versuches 3 wurde das Reaktionsgemisch durch 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann rasch auf 32.5° erhitzt und in dieser Lösung die Geschwindigkeit der Jodatbildung weiter verfolgt. Das Ergebnis dieser Messung bildet Versuch 6. Die Übereinstimmung der Konstanten von Versuch 5 und 6 beweist die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Die Versuche teilen sich deutlich in zwei Gruppen. Bei den relativ raschen Reaktionen (2, 4, 5 und 6) zeigen die Konstanten dritter Ordnung einen merklichen Anstieg, welcher offenbar noch auf die Nähe des Zeitgesetzes B , also auf den teilweisen Verlauf der Reaktion nach dieser Zeitgleichung zurückzuführen ist. Die Koeffizienten der langsamen Reaktion (1 und 3) weisen hingegen ein deutliches Gefälle auf, das viel zu groß ist, um durch Versuchsfehler erklärt werden zu können. Um den Grad dieses Gefälles zu beurteilen, muß man bei Vergleichen auf den Bruchteil des Ablaufes bedacht nehmen. Dann zeigt sich, daß das Gefälle bei der Reaktion des Versuches 1 eben merklich, bei der zehnmal langsameren Reaktion des Versuches 3 aber schon ganz ungeheuer ist.

Eine derartige Bremsung der Reaktion ist nur schwer zu erklären. Nehmen wir an, es trete bei den ganz langsamen Reaktionen neuerlich ein Zeitgesetzwechsel ein, und berechnen wir das n , für welches k_n eben konstant zu werden beginnt, so finden wir bei Versuch 3, daß dies bei $n = 7$ der Fall wird.¹

¹ Dieser Wechsel in der Ordnung ist nicht mit dem zu vergleichen, welcher bei der Reaktion $J_2 \rightarrow JO_2$ in Mitteilung V beobachtet werden konnte. Während dort die Ordnungszahl bei weitgehender Variation der Konzentrationen, der Temperatur und der Geschwindigkeit innerhalb der engen

Eine derart hohe Ordnung ist ganz unwahrscheinlich. Auch nicht durch die Nähe des Gleichgewichtes und den Einfluß der Gegenreaktion ist das Gefälle zu erklären. Für die Versuche 3 bis 6 berechnet sich nämlich für die Gleichgewichtskonzentration von J'_3 — von der Temperatur nur wenig abhängig — in der Einheit der Versuche die Größenordnung 10^{-2} . Wenn nun auch zugegeben werden muß, daß dieser Wert von der Wahrheit sehr entfernt sein kann — alle Fehler, auch die der Hilfsgrößen, treten mit hohen Potenzen in die Rechnung — so ist zu bedenken, daß sich der Einfluß der Gegenreaktion bei allen Versuchen 3 bis 6 in ungefähr gleichem Maße geltend machen müßte, während wir nach dem Ergebnis unserer Messungen diesen Einfluß nur für den 18° -Versuch konzedieren könnten. Es liegt also hier ein noch zu lösendes Problem vor und ich beabsichtige, durch neue, subtile Messungen, die sehr zeitraubend zu werden versprechen, die Verhältnisse zu klären. Vielleicht werden diese Messungen zur Notwendigkeit führen, unsere Vorstellungen über den Verlauf sehr langsamer Reaktionen in der Nähe ihres Gleichgewichtes einer Revision zu unterziehen.

Ziehen wir zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten nur jene Reaktionen heran, die über einen größeren Konzentrationsbereich ein annähernd konstantes k_3 ergeben haben, so ergeben die Maximalwerte¹ der Versuche 1 und 2 $\tau = 47.7$ und die der Versuche 4 und 5 $\tau = 42.1$.

Grenzen 2 bis 3 verblieb, tritt hier bei relativ geringfügiger Verlangsamung der Reaktion ganz unvermittelt ein rasches und — wie es scheint — unbegrenztes Anwachsen der Ordnungszahl auf.

¹ Die Berechnung aus dem Maximalwert hat, unabhängig von allen Vorstellungen über die Ursache der Inkonzanz des Koeffizienten, ihre mathematische Begründung, denn es ist dies der Wert, für welchen der Differentialquotient des gewählten, unter den gegebenen Verhältnissen geeigneten Maßes k_3 der Geschwindigkeit nach der unabhängig Variablen (z. B. der Zeit) ebenso gleich Null ist wie für $k_3 = \text{konstant}$. Leider fällt bei den einzelnen Versuchen der Maximalwert außerhalb des Beobachtungsbereiches, so daß das berechnete τ immerhin mit einer nicht unerheblichen Unsicherheit behaftet ist, die aber dadurch wieder einigermaßen wettgemacht wird, daß wir nur solche Messungen heranziehen, welche ein wenigstens annähernd konstantes k_3 ergeben haben.

Im Mittel erhalten wir also

$$\tau = 45,$$

in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte $\tau = 44.3$. Diese Übereinstimmung ist in Hinblick auf die komplizierten Verhältnisse eine mehr oder weniger zufällige, läßt aber unzweifelhaft erkennen, daß der gefundene Koeffizient sicher von der Größenordnung des berechneten ist.

Um uns davon zu überzeugen, daß unsere Reaktionen tatsächlich dem Zeitgesetze C gehorchen, berechnen wir noch aus Versuch 4 (25°) die Konstante K_c und aus ihr das Jod-Jodatgleichgewicht. Aus der Wasserkonstante 10^{-14} und der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure (Literatur in Mitteilung VI) ergibt sich:

$$K_c = \frac{6.84 \times 10^{-7} \times (2 \times 10^4)^2 \times (1.5 \times 10^{-1})^6}{(3.4 \times 10^{-4})^4} = 2.33 \times 10^{11}.$$

Aus der von Dushman für die inverse Reaktion bei 0° in mineral-saurer Lösung gefundenen Geschwindigkeitskonstanten 0.84×10^{10} und dem für eine H^+ -Ionenlösung geltenden Temperaturkoeffizienten 1.25 ergibt sich für eine Alkalilösung und 25° der Geschwindigkeitskoeffizient:

$$K_d = 1.47 \times 10^{-18}.$$

Aus diesen beiden Koeffizienten berechnet sich das Jod-Jodatgleichgewicht für 25° auf kinetischem Wege nach

$$\frac{[JO_3^-][J]^8}{[J_3^-]^3 [OH^-]^6} = \frac{K_c}{3K_d} = 5.3 \times 10^{28},$$

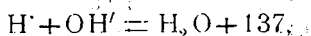
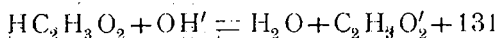
in bester Übereinstimmung mit dem statischen Werte 6×10^{28} . Der neue Wert von K_c liefert im Verein mit dem neuen Wert von K_d eine besser stimmende Gleichgewichtskonstante als der Wert $K_c = 1.5 \times 10^{11}$ der Mitteilung VI. Wir wollen daher für die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten als letztes und bestes Ergebnis annehmen:

$$K_c = 2.3 \times 10^{11} \quad (25^\circ)$$

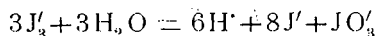
$$K_d = 1.5 \times 10^{-18} \quad (25^\circ).$$

Jodatbildung in Acetat-Lösung.

Daß in einer jodgesättigten Lösung von Natriumacetat Jodatbildung nach einer meßbaren, zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion stattfindet, haben die Untersuchungen von E. Abel¹ gelehrt. Unter den von letzterem Forscher eingehaltenen Versuchsbedingungen verläuft die Jodatbildung nach- und nebeneinander aus unterjodiger Säure, Jod und Trijodion. Den folgenden Versuchen lag die Absicht zugrunde, durch Anwendung entsprechender Jodionkonzentrationen die Reaktion $J_3' \rightarrow JO_3'$ für sich zu isolieren und den für diesen nach Zeitgesetz C in Acetatlösung verlaufenden Vorgang rechnerisch vorauszusehenden, ungewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten experimentell zu verifizieren. Zuzufolge der geringen Dissoziationswärme der Essigsäure oder — was auf dasselbe hinausläuft — des geringen Unterschiedes der Neutralisationswärmen der Essigsäure einerseits und der Mineralsäuren andererseits:



ist dieser Temperaturkoeffizient nur unwesentlich kleiner als jener, den die Reaktion $J_3' \rightarrow JO_3'$ in mineralsaurer Lösung haben würde. Mit der experimentellen Verifizierung des ersteren wird auch letzterem alle Unwahrscheinlichkeit genommen, was darum bemerkenswert ist, weil die Reaktion in mineralsaurer Lösung



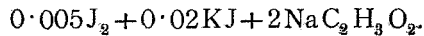
zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes, namentlich aber zufolge der außerordentlichen Kleinheit des Umsatzes — bekanntlich findet die Reaktion im Hinblick auf die Vollständigkeit ihres Verlaufes im Sinne von rechts nach links eine ausgedehnte analytische Anwendung — wahrscheinlich niemals wird gemessen werden können.

¹ Nernst-Festschrift, Halle a. S. 1912, p. 1.

Mit der mit Absicht angewandten großen Jodionkonzentration geht eine Verschiebung der Gleichgewichtslage der zu messenden Reaktion nach der Seite der Ausgangsprodukte Hand in Hand. Um den Umsatz meßbar zu gestalten, war es notwendig, durch Anwendung hoher Acetat- und Jodkonzentrationen und durch Vermeidung eines Essigsäurezusatzes die durch das Jodion bewirkte Gleichgewichtsverschiebung wieder zu paralysieren.

Von den angestellten Zeitversuchen greife ich die folgenden vier als die zweckdienlichsten und durchsichtigsten heraus.

Versuchsreihe.



1. Versuch.

$$t = 20\cdot85^\circ$$

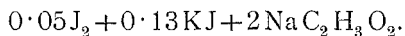
§	Jod	Jodat	Jod+Jodat
—	93·85	0·10	93·95
52	94·03	1·00	95·03
97	91·50	1·43	92·93
293	91·60	2·59	94·19
536	91·91	3·28	95·18
1551	88·88	4·73	93·61
2931	86·50	5·65	92·15
5751	83·28	6·59	89·87
∞	—	(13·56)	—

2. Versuch.

$$t = 25\cdot0^\circ$$

§	Jod	Jodat	Jod+Jodat
—	92·32	0·35	92·67
22	92·60	1·38	93·98
61	90·94	2·36	93·30
101	90·91	2·95	93·86
258	89·72	4·34	94·06
508	88·58	5·46	94·04
1513	84·72	7·40	92·12
2898	77·25	8·45	85·70
∞	—	(17·82)	—

Versuchsreihe.



3. Versuch.

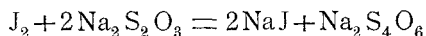
4. Versuch.

$$t = 20\cdot8^\circ$$

$$t = 25\cdot1^\circ$$

§	Jodat	§	Jodat
—	0·20	—	0·27
15	0·38	18	1·08
67	1·00	51	2·12
133	1·65	89	2·84
297	2·55	249	4·58
517	3·00	471	5·90
1507	4·08	1443	7·78
4449	5·35	2856	9·03
10072	6·28	5679	10·00
∞	(11·82)	∞	(15·62)

Zwecks Fixierung des reagierenden Systems wurde demselben eine Probe mittels einer Pipette entnommen. Zur halben Ablaufzeit der letzteren vor Beginn einer vollen Minute wurde die Probe in eine gemessene Menge Thiosulfatlösung, die hinreichte, um die Hauptmenge des Jods zu reduzieren, einfließen gelassen. Die mit dem Verlauf der Reaktion



verknüpfte Vermehrung von Jodion und Verminderung von Jod bewirkt die vollkommene Sistierung der Reaktion $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$. Dann wurde der Probe Stärkelösung zugesetzt und mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zu Ende titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat entspricht der Menge des Jods im Reaktionsgemisch. Hierauf wurde mit Salzsäure stark angesäuert und das nunmehr ausgeschiedene Jod, das der Menge des gebildeten Jodats äquivalent ist, wurde neuerlich mit Thiosulfat gemessen. Der Salzsäurezusatz wurde derart bemessen, daß nach dem Austitrieren des Jodatjods mit Thiosulfat auf erneutem Zusatz von Salzsäure keine Jodausscheidung mehr stattfand. Die Jodkonzentration ist in obigen Tabellen nur bei den Versuchen 1 und 2 angeführt, bei den Versuchen 3 und 4 kann dieselbe als konstant angenommen werden.

Die Summe »Jod + Jodat« oder der »saure Titer« des Reaktionsgemisches sollte konstant sein. Die gegen Schluß der Reaktionen sehr merkliche Abnahme des sauren Titers ist auf Jodverdampfung zurückzuführen, die — obwohl in mit gutschließenden Stöpseln versehenen Kolben gearbeitet wurde — bei den über Tage sich erstreckenden Messungen unvermeidlich ist. Die letzten Werte der einzelnen Versuche sind daher nur wenig genau. Aber auch die Anfangswerte des sauren Titers weisen Schwankungen auf, welche zeigen, daß dieser nicht genauer als bis auf 2% bestimmbar ist. Die Ursache liegt in der Analysenmethode. Bei Gegenwart von viel Jodkalium oder sehr hoher Elektrolytkonzentration (in unserem Falle Natriumacetat) reagiert nämlich Jod mit Stärke nur zu einem Teil unter Bildung blauer Jodstärke, während ein anderer Teil rote Jodstärke¹ bildet. Beide zusammen liefern violette Farbentöne. Beim Einfließenlassen von Thiosulfat reagiert letzteres mit der blauen Jodstärke rascher als mit der roten und die Folge ist, daß gegen Ende der Titration eine braunrote bis gelbe Lösung vorliegt, deren Entfärbung durch Thiosulfat nur langsam und unscharf erfolgt.

Die Nähe des Gleichgewichtes, beziehungsweise die Gegenreaktion ist auf den Verlauf unserer Reaktionen, auch gegen Ende derselben, ohne merklichen Einfluß. Würde nämlich den Reaktionsgemischen eine Probe entnommen und diese mit Thiosulfat austitriert, so zeigte die resultierende Lösung selbst nach 24stündigem Zuwarten keine durch Stärke nachweisbare Jodausscheidung, ein Zeichen, daß Geschwindigkeit und Ausmaß der Gegenreaktion äußerst klein sind. Würde die Geschwindigkeit der letzteren erheblich sein, so hätte auch die angewandte Fixiermethode versagen müssen.

Um von der Lage des Gleichgewichtes eine Vorstellung zu geben, wurde dieselbe aus den bekannten Daten berechnet — wobei der Dissoziationsgrad des Natriumacetats

¹ Vgl. Mitteilung V. Hier auch Literatur.

zu 0·385 angenommen wurde¹ — und der berechnete Wert den einzelnen Versuchen in den Konzentrationseinheiten derselben für die Zeit ∞ beigefügt. Die Versuche sowie alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, daß die Geschwindigkeit der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bei nur einigermaßen namhaften Jodionkonzentrationen lange vor Erreichung des Gleichgewichtes unmeßbar langsam wird.

Die gewählten Konzentrationseinheiten sind bei den Versuchen 1 und 2 $cm^3 \ 1/100$ normaler Thiosulfat, bei den Versuchen 3 und 4 $cm^3 \ 1/200$ normaler Thiosulfat pro 100 cm^3 Reaktionslösung.

Unter der Voraussetzung, daß unsere Reaktionen dem Zeitgesetze C gehorchen, würde der Differentialansatz lauten:

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = K \frac{[C_2H_3O_2']^4 [J'_3]^3}{[HC_2H_3O_2]^4 [J']^6},$$

wobei, da Essigsäure im Reaktionsverlaufe gebildet wird, die Beziehung besteht

$$[HC_2H_3O_2] = 6[JO'_3] = \text{prop. } [JO'_3]^2.$$

Unter den vereinfachenden Bedingungen der Versuche 3 und 4 ($[C_2H_3O_2']$, $[J']$ und $[J'_3]$ konstant) geht die Differentialgleichung über in

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} = \frac{k}{x^4},$$

oder allgemein

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \frac{k_r}{x^r}$$

und integriert:

$$k_r = \frac{1}{(r+1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ x_2^{r+1} - x_1^{r+1} \right\}.$$

¹ Dieser und alle anderen verwendeten Dissoziationsgrade wurden den Tabellen in Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte entnommen.

² Zu Beginn der Reaktion bestimmt die Hydrolyse des Natriumacetats die Konzentration der Essigsäure. Im späteren Verlauf unserer Reaktionen gilt annähernd obige Gleichung.

Um diese Formel zu prüfen, wurde $k'_r = (r+1)k_r$ für $r = 0$ bis 5 ausgerechnet und folgendes Ergebnis erhalten.

3. Versuch.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	x	k'_0	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_5
—	0·20	—	—	—	—	—	—
15	0·38	0·012	0·007	0·003	0·001	0·0005	0·0002
52	1·00	0·012	0·016	0·018	0·019	0·019	0·019
66	1·65	0·009	0·026	0·053	0·097	0·17	0·29
164	2·55	0·005	0·023	0·074	0·21	0·58	1·53
220	3·00	0·002	0·011	0·047	0·18	0·61	2·06
990	4·08	0·001	0·008	0·041	0·20	0·90	3·93
2942	5·35	0·0004	0·004	0·029	0·19	1·11	6·42
5623	6·28	0·0001	0·002	0·017	0·13	0·96	6·74

4. Versuch.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	x	k'_0	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_5
—	0·27	—	—	—	—	—	—
18	1·08	0·045	0·061	0·07	0·07	0·08	0·09
33	2·12	0·032	0·101	0·24	0·57	1·25	2·7
38	2·84	0·019	0·094	0·35	1·18	3·8	11·4
160	4·58	0·011	0·081	0·46	2·34	11·4	54·8
222	5·90	0·006	0·062	0·50	3·47	23·1	149
972	7·78	0·002	0·026	0·27	2·53	22·0	185
1413	9·03	0·0009	0·015	0·19	2·11	22·8	226
2823	10·00	0·0003	0·007	0·09	1·19	14·2	162

Für keinen Wert von r berechnet sich ein konstantes k_r ; der Wert von r nimmt im Verlaufe der Reaktion zu, indem zunächst k_1 , dann k_2 , später k_3 u. s. w. durch ein Maximum gehen. Dieses Resultat war vorausszusehen, wenn man nach den bisherigen Erfahrungen annimmt, daß die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bei raschem Verlaufe, also zu Anfang, dem Zeitgesetz B ($r=1$), bei langsamem Verlaufe, also gegen Ende der Reaktion, dem Zeitgesetz C ($r=4$) gehorcht. Das Ergebnis deckt sich auch mit dem der kinetischen Messungen von E. Abèl (loc. cit.). Bezüglich des schließlichen Gefälles von k_4 und der Koeffizienten noch höherer Ordnung — insoweit das Herauslesen desselben aus den Tabellen im Hinblick auf die Ungenauigkeit der Schlußwerte überhaupt zulässig

ist — wäre dasselbe zu sagen wie über die Abnahme der k_3 -Werte der langsamen Reaktionen des vorhergehenden Abschnittes.

Zu unserer Orientierung wollen wir noch aus dem Maximalwert von k_4 des Versuches 4 die Konstante K_c des Zeitgesetzes

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

berechnen. Nehmen wir den Dissoziationsgrad des Acetats zu 0.385 an, die Konstante der Essigsäure zu 1.8×10^{-5} , die Wasserkonstante zu 10^{-14} , KJ und KJ_3 als vollständig dissoziiert, so ergibt sich

$$K_c = \frac{23.6^4 \cdot (8 \times 10^{-2})^6 \cdot (1.8 \times 10^{-5})^4}{5 \cdot (1.2 \times 10^5)^5 \cdot (2 \times 0.385)^4 \cdot (5 \times 10^{-2})^3 \cdot (10^{-14})^4} = 1.5 \times 10^{13},$$

während wir in Karbonat-Bikarbonatlösung $K_c = 7.7 \times 10^{10}$ gefunden haben. Die Übereinstimmung erscheint am ersten Blick sehr wenig befriedigend, sie geht aber gerade noch an, wenn man erwägt, daß alle Fehler, auch die der Hilfsgrößen, mit hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, daß unser Differentialansatz nur annähernd gilt,¹ namentlich aber, daß der gefundene Wert von k_4 von dem Grade der Reinheit des Natriumacetats — es wurde käufliches Salz verwendet — in hohem Maße abhängig ist.

Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten aus den Maxima von k_r ist im Hinblick darauf, daß unsere Voraussetzung $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \text{prop.} [\text{JO}_3']$ nicht strenge gilt, daß die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auch nicht über ein ganz kleines Gebiet als konstant angenommen werden können und daß die k_r -Maxima höherer Ordnung, um welche es sich gerade in unserem Falle handelt, zufolge der Ungenauigkeit der letzten Werte von x besonders unzuverlässig sind, nicht mehr zugänglich. Zu unserer Information und allerersten

¹ Siehe Fußnote 2 auf p. 1183.

Orientierung wollen wir aber die Berechnung¹ dennoch vornehmen und erhalten

$$\begin{array}{l} \text{aus:} \quad k_0 \quad k_1 \quad k_2 \quad k_3 \quad k_4 \quad k_5 \\ \log \tau: \quad 1.3 \quad 1.4 \quad 1.9 \quad 2.8 \quad 3.1 \quad 3.5. \end{array}$$

Wir können danach sagen — und das mit größter Sicherheit —

1. daß die Temperaturkoeffizienten der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ in Acetatlösung ganz außergewöhnliche hohe Werte besitzen;

2. daß dieselben mit fortschreitender Reaktion wachsen.

Zwecks zahlenmäßiger Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einer derart verwickelten Reaktion haben wir noch als letzten Ausweg die Berechnung desselben aus Zeiten. Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten einer Reaktion benötigt man im allgemeinen ein Maß der Geschwindigkeit für zwei verschiedene Temperaturen. Als eines solchen Maßes bedient man sich in der Regel eines Geschwindigkeitskoeffizienten,² welcher die Geschwindigkeit bedeutet, die die Reaktion unter der Voraussetzung haben würde, daß alle als variabel angenommenen Konzentrationen konstant gleich Eins wären. Ein anderes Maß der Geschwindigkeit ist die Zeit, die eine Reaktion unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen zu Anfang dazu benötigt, um zu einem bestimmten Bruchteil abzulaufen.

Lautet der Differentialansatz der Geschwindigkeit in seiner allgemeinen Form

$$\frac{-dc}{d\vartheta} = kc^n,$$

¹ Genauer wäre dieselbe mit den durch graphische Interpolation und Ausgleichung erhaltenen k_r -Maxima durchzuführen.

² Je nachdem, ob alle, einzelne oder keine der Konzentrationen des allgemeinen Zeitgesetzes konstant gehalten werden und je nach der Größe der konstant gehaltenen Konzentrationen gibt es bei ein und derselben Reaktion unendlich viele Geschwindigkeitskoeffizienten, die alle für den Zweck der Ermittlung von τ geeignet sind.

und integrieren wir zwischen den Grenzen 0 und ϑ für ϑ und c und αc für c , wobei α ein bestimmter Bruchteil ist, so erhalten wir für zwei um 10° auseinander liegende Temperaturen:

$$k_{t+10} = \frac{1}{(n-1) \vartheta_{t+10}} \left\{ \frac{1}{(\alpha c)^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\}$$

$$k_t = \frac{1}{(n-1) \vartheta_t} \left\{ \frac{1}{(\alpha c)^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\}$$

und durch Division dieser beiden Gleichungen:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{\vartheta_t}{\vartheta_{t+10}} = \tau,$$

wo ϑ_t und ϑ_{t+10} die Zeiten bedeuten, die die Reaktion bei t , beziehungsweise $t+10$ Graden benötigt, um zu dem Bruchteil $(1-\alpha)$ abzulaufen.

Liegt demnach eine Reaktion vor, die kein konstantes k liefert, so können wir τ aus ϑ berechnen.¹ Sind die beiden Temperaturen t_1 und t_2 , so geht unsere Gleichung über in

$$\tau^{\frac{t_1-t_2}{10}} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}.$$

Zur Ermittlung von τ nach dieser Gleichung bedient man sich zweckmäßig des graphischen Verfahrens. Zeichnet man nämlich die Zeiten als Abszisse und die zugehörige mit der Zeit variable Konzentration als Ordinate in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so schneidet eine zur Abszissenachse parallele Gerade die beiden den Temperaturen t_1 und t_2 entsprechenden Kurven in je einem Punkte und der Abstand dieser Schnittpunkte von der Ordinatenachse entspricht den Zeiten ϑ_1 und ϑ_2 .

Um scharfe Schnittpunkte zu erhalten einerseits, andererseits um der außerordentlich rapiden Abnahme der Ge-

¹ Vgl. hierzu auch W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem., 2. Aufl. (Leipzig 1912), II, 2, p. 231 und 235.

schwindigkeit mit der Zeit Rechnung zu tragen, wählt man zweckmäßig für die Variablen c und ϑ die logarithmische Zählung. Der auf den Abszissen gemessene Abstand der beiden Isothermen liefert dann $(\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1)$ und die Division dieser Differenz durch $\frac{1}{10} (t_1 - t_2)$ den Logarithmus der Temperaturkoeffizienten, entsprechend der Gleichung

$$\log \tau = \frac{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1}{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

In unserem Falle ist die variable Konzentration, welche mit der Zeit zunimmt, x . Bei der graphischen Darstellung fallen ihre Logarithmen leidlich in eine schwach gekrümmte Kurve. Durch graphische Ausgleichung und Interpolation lieferten die Versuche 1 bis 4 folgendes Ergebnis.

Versuch 1 und 2.

$$\frac{1}{10} (t_1 - t_2) = 0.415$$

$\log x$	$\log \frac{\vartheta_{20.85}}{\vartheta_{25.0}}$	$\log \tau$
0.3	0.62	1.50
0.4	0.63	1.52
0.5	0.64	1.54
0.6	0.69	1.66
0.7	0.73	1.76
0.8	0.76	1.83

Versuch 3 und 4.

$$\frac{1}{10} (t_1 - t_2) = 0.43$$

$\log x$	$\log \frac{\vartheta_{20.8}}{\vartheta_{25.1}}$	$\log \tau$
0.2	0.60	1.40
0.3	0.62	1.44
0.4	0.64	1.49
0.5	0.73	1.69
0.6	0.82	1.90
0.7	0.96	2.23

Es zeigt sich also sehr deutlich, daß $\log \tau$ mit fortschreitender Reaktion dem Werte 2 sich nähert. Bei den Parallelversuchen 3 und 4 wird dieser sogar überschritten, und es ist sehr bemerkenswert, daß die Konzentration $\log x \doteq 0.65$ oder $x = 4.5$, bei welcher $\log \tau$ den Wert 2 erreicht, mit jener sehr nahe zusammenfällt, bei der die k_4 -Koeffizienten der Versuche 3 und 4 durch ein Maximum gehen. Damit ist gesagt, daß unter den Bedingungen der Konzentration, Temperatur und Geschwindigkeit, unter welchen die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ in Acetatlösung dem Zeitgesetz C ge-

horcht, der Temperaturkoeffizient der Reaktion von der Größenordnung

$$\log \tau = 2$$

ist. Aus thermischen Daten haben wir $\log \tau = 2.002$ berechnet, eine Übereinstimmung, die im Hinblick auf die bei der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bestehenden komplizierten kinetischen Verhältnisse gar nicht besser erwartet werden durfte.

Die in diesem und in dem vorhergehenden Abschnitt experimentell verifizierten Temperaturkoeffizienten (45 und ungefähr 100) sind die größten, welche bei chemischen Reaktionen bisher beobachtet wurden.

Jodatzerfall in Essigsäure-Acetat-Lösung.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit dieser für den Kinetiker äußerst interessanten, zu mannigfacher Anwendung geeigneten Reaktion wurde schon von Saul Dushman¹ untersucht. Seine, offenbar zur ersten Orientierung vorgenommenen Messungen ergaben den für eine Dunkelreaktion — die Geschwindigkeit der Reaktion wird nach vielfachen Beobachtungen² durch das Licht nicht beeinflusst — äußerst kleinen Wert 1.4.³ Weil uns der Koeffizient dieser Reaktion als Basis dient, indem wir aus ihm und aus thermischen Daten alle Temperaturkoeffizienten der reziproken Reaktionen $J'_3 \rightleftharpoons J' + JO'_3$ berechnen, bestand die Aufgabe, diesen Fundamentalwert nach Möglichkeit genau zu bestimmen. Die Genauigkeit der ermittelten Temperaturkoeffizienten ist wieder von der Genauigkeit des für zwei Temperaturen festgestellten Maßes der Geschwindigkeit — wie vorhin erwähnt, ist letzteres in der Regel ein Geschwindigkeitskoeffizient — abhängig, und zwar um so erheblicher, je näher — wie im gegebenen Falle — der Temperaturkoeffizient bei Eins liegt.

1. Journ. of phys. chem., 8 (1904), 453.

2 Vgl. R. Abegg und F. Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 2 (1913), p. 549.

3 Vgl. auch Mitteilung VI.

Es mag daher am Platze sein, die Momente, welche für die Eindeutigkeit, Verlässlichkeit und Genauigkeit einer kinetischen Messung maßgebend sind, zusammenfassend zu besprechen, umsomehr, als in dieser Hinsicht in der Literatur Verstöße vielfach vorkommen und ein einheitlicher Standpunkt noch fehlt.

Die Verlässlichkeit und Genauigkeit einer kinetischen Messung ist u. a. abhängig:

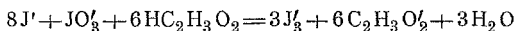
1. von dem Verfahren, nach welchem die zu messende Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkte unterbrochen oder in ihrem Verlaufe aufgehalten wird;

2. von der Analysenmethode, nach welcher das aufgehaltene System untersucht wird (Aufhaltung und Analyse erfolgen mitunter in einer Operation);

3. von der gewählten kinetischen Methode;

4. von der Art der (numerischen) Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten.

An der Hand der zu messenden Reaktion



sollen diese vier Momente erläutert werden.

Die Verfahren der Unterbrechung der Reaktion lassen sich in zwei Gruppen teilen. Die eine Methode, die wir als »Fixieren« bezeichnen wollen, besteht darin, daß einer der reagierenden Stoffe durch eine sehr vollständig vor sich gehende, rasche Reaktion, die »Fixierreaktion«, weitestgehend entfernt und dadurch der Weiterverlauf der zu messenden Reaktion unmöglich gemacht wird. Als Beispiel sei angeführt die Fixierung der Reaktion $J_3 \rightarrow JO_3'$ in Karbonat-Bikarbonatlösung durch Entfernung des reagierenden Stoffes J_3 nach der Fixierreaktion: $J_3 + AsO_3''' + 2OH' = 3J' + AsO_4''' + H_2O$.

Das zweite Verfahren der Aufhaltung oder Unterbrechung der zu messenden Reaktion, das wir als »Stoppen« bezeichnen wollen, besteht darin, daß die Geschwindigkeit derart herabgedrückt wird, daß das System, wenigstens während der Dauer der darauffolgenden Analyse, als stillstehend angesehen werden kann. Bei Gasreaktionen bewirkt das plötzliche Abkühlen, bei Reaktionen hoher Ordnung in Lösungen das plötzliche Verdünnen des Reaktionsgemisches eine hinreichend rasche Abbremsung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für unsere Reaktion $JO_3' \rightarrow J_3'$ in essigsaurer Lösung haben J. Sand und K. Kaestle¹ gezeigt, daß durch Verdünnung die Geschwindigkeit der Jodbildung so weit gebremst werden kann, daß während der zur folgenden Titration des Jods mit Thiosulfat notwendigen Zeit ein schädliches Fortschreiten der Reaktion kaum zu konstatieren ist.

Weil keine Reaktion, also auch nicht die »Fixierreaktion«, vollständig verläuft und ein geringer Rest des durch die Fixierreaktion zu entfernenden

¹ Zeitschr. anorg. Chemie, 52 (1907), 101.

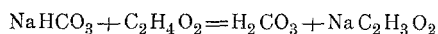
Stoffes immer zurückbleibt, beruht in letzter Hinsicht auch die Fixiermethode nur auf Abbremsung der Reaktion, so daß zwischen den Methoden des Fixierens und des Stoppens kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht.

Ein gewisser Grad der Unvollständigkeit ist bei jeder Fixierreaktion sogar notwendig, um zu verhindern, daß die zu messende Reaktion wieder rückläufig wird. Würden wir z. B. bei unserer Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_3'$ das Jodion durch überschüssiges Silberion oder das Wasserstoffion, beziehungsweise die Essigsäure durch Alkalilauge im Überschuß sehr vollständig entfernen, so würde nicht Stillstand des Systems, sondern Rückbildung von Jodat nach der inversen Reaktion $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ stattfinden.

Um unser System zu fixieren, dürfen wir mit der Verminderung der Azidität nur so weit gehen, daß die Konzentration des verbleibenden Wasserstoffions von der Größenordnung $[\text{H}'] = 10^{-7}$ ist, was Dushman durch einen Zusatz von NH_4HCO_3 erreichte. Das derart basifizierte System wird aber nicht stillstehen, sondern, je nach der Konzentration der übrigen Stoffe, wird in ihm entweder die Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_3'$ weiterverlaufen oder es wird die inverse Reaktion $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ vor sich gehen. Auf alle Fälle aber wird — wovon man sich auch rechnerisch überzeugen kann — die Geschwindigkeit beider Reaktionen so außerordentlich klein sein, daß ihr Verlauf praktisch ohne jeden Belang ist. Nach dem Gesagten ist diese Methode der Sistierung der Reaktion durch Zugabe basifizierender Salze eine Kombination der Verfahren des Fixierens und Stoppens.

Das von Dushman angewandte Analysenverfahren bestand darin, daß nach Sistierung der Reaktion durch NH_4HCO_3 das gebildete Jod mit arseniger Säure, beziehungsweise der Überschuß an letzterer mit Jod gemessen wurde, oder es wurde nach Entfernung des Jods mit arseniger Säure und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure das dem Jodat entsprechende Jod mit Thiosulfat titriert. In letzterem Falle war es notwendig, die Titration rasch vorzunehmen, um der Arsensäure, die von der Einwirkung von Jod auf arseniger Säure her stammt, keine Zeit zu lassen, auf Jodion jodausscheidend zu wirken.

Das von mir bei den folgenden zwei Versuchen angewandte Fixier- und Analysenverfahren entspricht im Prinzip dem ersten von Dushman. Zum Basifizieren benützte ich eine Lösung von NaHCO_3 . Die Menge des letzteren wurde so bemessen, daß auf 1 Mol Essigsäure 2 Mole Bikarbonat kamen. Nach Verlauf der Fixierreaktion



resultiert dann ein äquimolekulares Gemisch von H_2CO_3 und NaHCO_3 , dessen Azidität, entsprechend der ersten Dissoziationsstufe der Kohlensäure (3.0×10^{-7}), von der Größenordnung $[\text{H}'] = 10^{-7}$ ist.

Ein Teil der Kohlensäure geht durch Entwicklung von CO_2 -Blasen verloren. Diese Gasentbindung bewirkte — wenigstens unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen — eine merkliche Austreibung von Jod-

dampf. Es wurde daher das Fixierverfahren derart modifiziert, daß in ein Becherglas ein gemessenes, zur Absättigung des Jods hinreichendes Volumen $\frac{1}{200}$ normaler arsenige Säurelösung und die NaHCO_3 -Lösung gebracht und das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Pipette unterhalb des Niveaus der Fixierlösung in dieselbe einfließen gelassen wurde. Das Jod der Probe wird dann in demselben Maße, als es aus der Pipette tritt, von der arsenigen Säure reduziert und ein Austreiben des Jods, durch Kohlensäureentbindung findet nicht statt. Der Überschuß an arseniger Säure wurde mit einer zirka $\frac{1}{200}$ normalen Jodlösung zurückgemessen. Die volumetrische Jodlösung wurde gegen eine genau $\frac{1}{200}$ normale Thiosulfatlösung eingestellt. Man erfährt derart den laufenden Jodtiter der Lösung. Der laufende Jodattiter ergibt sich als Differenz aus dem sauren Titer und dem Jodtiter. Der konstante saure Titer wurde durch Ansäuern einer Probe des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und Titration mit Thiosulfat ermittelt.

Das Verfahren wurde bei den späteren Versuchen noch anderweitig modifiziert, worüber fallweise berichtet werden wird.

Was die Wahl der kinetischen Methode anlangt, so ist für sie das Zeitgesetz der betreffenden Reaktion maßgebend. In unserem Falle lautet dasselbe nach dem Ergebnis der Untersuchungen von Dushman

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = K [\text{H}]^2 [\text{J}']^2 [\text{JO}_3'] \quad (*)$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = K' \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']^2} [\text{J}']^2 [\text{JO}_3'] \quad (**)$$

wobei die Beziehungen zwischen K und K' durch die Affinitätskonstante der Essigsäure geregelt sind.

Sowohl für die Zwecke der Ermittlung des Zeitgesetzes selbst, als auch für die der genauen numerischen Auswertung der Koeffizienten ist es angezeigt, die Ordnung der Reaktion zu erniedrigen. Die schönen Erfolge von W. Lash Miller und seiner Schule sind nicht zum geringsten auf die konsequente Anwendung und Durchführung dieses Prinzips, das von Harcourt und Esson erdacht,¹ aber zunächst nicht beachtet wurde, zurückzuführen. Es ist im allgemeinen leichter und mit größerer Sicherheit festzustellen, ob z. B. eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung oder 7. oder 8. Ordnung ist. Aber auch die Genauigkeit des sich berechnenden Geschwindigkeitskoeffizienten ist im ersteren Falle eine größere, denn bei Reaktionen höherer Ordnung gehen auch alle Fehler mit hohen Potenzen in die Rechnung.

Bei folgenden Versuchen wurde die Erniedrigung der Reaktionsordnung dadurch herbeigeführt, daß $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']$ und $[\text{J}']$ groß gegenüber

¹ Vgl. W. Lash Miller, »Harcourt and Esson's Idea in Chemical Mechanics« aus The Transaction of the Roy. Soc. of Canada, 1909.

$[\text{JO}_3']$ gewählt wurde. Die Zeitgleichung nimmt alsdann die Form an

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = k_1[\text{JO}_3'],$$

wobei

$$k_1 = K' \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']^2} [\text{J}']^2 = K [\text{H}']^2 [\text{J}']^2 = \text{konstant.}$$

Die konstanten Konzentrationen sind im allgemeinen derart zu wählen, daß die Geschwindigkeit nicht zu groß, aber auch nicht zu klein ist, denn bei zu raschen Reaktionen fallen die Fehler in der Zeitmessung, bei zu langsamen die in der Konzentrationsmessung zu sehr ins Gewicht. Ein geeignetes Tempo bei Reaktionen niederer Ordnung ist der Ablauf der Reaktion zu 90 $\frac{0}{10}$ innerhalb einiger Stunden. Bei Reaktionen höherer Ordnung ist ein langsameres Tempo angezeigt.

Was endlich die numerische Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten anlangt, so ist zu bemerken, daß dieselbe je nach der Wahl der in die integrierte Geschwindigkeitsgleichung einzusetzenden Grenzen der Variablen verschiedenartig vorgenommen werden kann.

Im gegebenen Falle einer Reaktion erster Ordnung lautet der Differentialansatz:

$$\frac{-dc}{d\vartheta} = k_1c,$$

wenn c die laufende Konzentration des reagierenden Stoffes ist, oder:

$$\frac{-d(a-x)}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} = k_1(a-x),$$

wenn x die umgesetzte Menge und a die Anfangskonzentration des reagierenden Stoffes bedeutet.

Durch Integration und Einführung der mit 1 und 2 indizierten Grenzen der Variablen ergibt sich dann

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

beziehungsweise

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}.$$

In der Literatur findet man von diesen Formeln — oder von den entsprechenden der Reaktionen höherer Ordnung — auf zweierlei Weise Gebrauch gemacht. Einmal findet man für ϑ_1 und ϑ_2 , beziehungsweise c_1 und c_2 oder x_1 und x_2 zwei in der Messungsreihe unmittelbar auf-

einanderfolgende Werte der Variablen eingesetzt. Die Einsetzung der Grenzen der Zeit und Konzentration erfolgt also schrittweise und die derart berechneten Koeffizienten wollen wir als nach der »Schrittformel« berechnet bezeichnen.

Das andere Mal findet man für die Zeit der ersten Probeentnahme oder den Zeitpunkt der Herstellung des Reaktionsgemisches $\vartheta_1=0$, $c_1=c_0$ und $x_1=0$ und für ϑ_2 , c_2 und x_2 die jeweiligen Werte von ϑ , c und x gesetzt. Die Formel lautet dann

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{c_0}{c}$$

beziehungsweise

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{a}{a-x}$$

Bei dieser Art der Berechnung der Koeffizienten nach der »von Anfang an integrierten Formel« werden in der Messungsreihe liegende Werte der Variablen übersprungen, weshalb wir diese Formel als »Sprungformel« bezeichnen wollen.

Im Vergleich zur Schrittformel ist die Sprungformel sowohl gegenüber Störungen und Komplikationen im Reaktionsverlauf, als auch gegenüber den Fehlern in den gemessenen Zeiten und Konzentrationen weit weniger empfindlich. Die Sprungformel übt auf die nach ihr berechneten Koeffizienten eine ebene und ausgleichende Wirkung aus, und in der ersten Zeit der chemischen Kinetik, wo man allem Anschein nach auf die »gute Konstanz« der Koeffizienten das Hauptgewicht legte, war sie fast ausschließlich im Gebrauch. Aus den ersten kinetischen Originalabhandlungen ist sie in die führenden Lehr- und Handbücher der physikalischen Chemie übergegangen und seither steht sie fast allgemein in Anwendung, obwohl im Laufe der Zeit von mehreren Seiten und wiederholt auf das Unzweckmäßige oder gar Unstatthafte dieser Berechnungsweise aufmerksam gemacht wurde.

Die Frage, wann die Anwendung der einen und wann die der anderen Formel am Platze ist, erledigt sich von selbst, wenn man sich die zweifache Aufgabe, vor welche man bei Inangriffnahme einer kinetischen Untersuchung gestellt wird, vor Augen hält.

Die erste zu beantwortende Frage ist die nach dem Zeitgesetz, beziehungsweise nach der Ordnung der Reaktion. Es ist klar, daß man zwecks Lösung dieser Frage an die erhaltene Messungsreihe den empfindlichsten Maßstab anlegen wird, über welchen man verfügt. Man wird daher die Schrittformel anwenden müssen. Ist der ad hoc aufgestellte einfache Differentialansatz ungenau oder unzureichend, verlaufen mehrere Reaktionen oder dieselbe Reaktion nach mehreren Zeitgesetzen neben- und nacheinander, so wird dies in der Mehrzahl der Fälle in einem

»Gang«¹ der berechneten Koeffizienten zum Ausdruck kommen. Die gestellte Aufgabe ist nicht oder nur unvollkommen gelöst und ihre Lösung muß von neuem versucht werden.

Liegt eine Messungsreihe von π -Wertepaaren der Konzentration und der Zeit vor, so ist die Anzahl der nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten ($\pi-1$).

Zeigen die Schrittformelkoeffizienten keinen Gang, sondern nur ein durch Messungsfehler bedingtes regelloses Schwanken² um einen Mittelwert,³ so kann zur Lösung der zweiten Frage nach dem wahrscheinlichsten numerischen Werte des Koeffizienten geschritten werden. Dann ist die Anwendung der fehlerausgleichenden Sprungformel angezeigt. Unzulässig ist es aber, nur nach der von Anfang an integrierten Formel die Berechnung der Koeffizienten vorzunehmen. Einmal würde dadurch dem ersten Wertepaar ein ebenso großes Gewicht beigelegt werden als allen anderen zusammengenommen, ferner würden die Fehler, die zu Anfang der Messung bekanntlich nicht unerheblich sind, alle Werte der Koeffizienten⁴ und damit das Endresultat beeinflussen. Vornächst sind alle Wertepaare der Konzentration und Zeit gleichberechtigt, weshalb aus π solchen Paaren, entsprechend der Kombinationszahl von π -Elementen der zweiten Klasse,

$$\frac{\pi(\pi-1)}{2}$$

Koeffizienten zu berechnen sind, aus welchen dann der geeignete Mittelwert zu ziehen ist. Bei Beurteilung des »Gewichtes« der einzelnen Koeffizientenwerte ist zu berücksichtigen, daß zu Anfang der Reaktion die Zeitmessung, gegen Ende derselben die Konzentrationsmessung eine ungenaue ist.⁵

¹ Die Koeffizienten können fallen, steigen oder Maxima aufweisen.

² Ob ein Gang, Schwanken oder beide vorliegen, ist mit Hilfe der graphischen Darstellung der Messungsergebnisse mit größerer Sicherheit zu erkennen.

³ Auf einen zu großen Wert muß notwendig früher oder später ein zu kleiner folgen und umgekehrt. Nur prinzipielle Fehler in der Methode der Analyse oder ein unrichtiger Gang des verwendeten Chronometers — der seltenere Fall — können bei gangfreien Reaktionen einen Gang vortäuschen.

⁴ Nur bei Reaktionen höherer Ordnung wird bei den späteren Werten der Koeffizientenreihe der Fehler der Anfangsmessung belanglos, wenn in dem Ausdruck

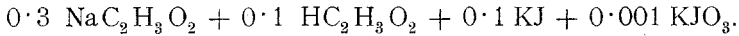
$$k_n = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right\}$$

ϑ_1 gegenüber ϑ_2 und $1:c_1^{n-1}$ gegenüber $1:c_2^{n-1}$ klein ist.

⁵ Ostwald-Luther-Drucker, Phys.-chem. Messungen, 3. Aufl., (Leipzig 1910), 527.

Nach dieser etwas weitläufigen Darlegung einiger Prinzipien, die mir aber, wie gesagt, im Hinblick auf die gegen letztere häufig begangenen Verstöße nicht überflüssig erscheint, gehen wir zur Messung der Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{I}_3$ in Essigsäure-Acetatlösung über.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro Liter war:



Es bedeuten ferner:

ϑ : Zeit in Minuten, gemessen von der ersten Probenentnahme.

x : Jodkonzentration in cm^3 $1/200$ normaler Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

$c = a - x$: Jodatkonzentration in der gleichen Einheit.

a : der »saure Titer« des Reaktionsgemisches.

$$k_1' = 0.4343 k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

ϑ	x	c	$10^3 k_1'$	$(10^3 k_1')$
0	6.68	115.20	—	—
10	30.19	91.69	9.92	9.92
22	51.15	70.73	9.39	9.63
35	68.02	53.86	9.10	9.43
55	85.55	36.33	8.55	9.11
77	98.20	23.68	8.45	8.92
109	108.86	13.02	8.12	8.69
149	115.59	6.29	7.89	8.47

2. Versuch.

$$t = 32.8^\circ$$

ϑ	x	c	$10^3 k_1'$	$(10^3 k_1')$
0	8.42	109.92	—	—
10	40.13	78.21	14.8	14.8
20	61.66	56.68	14.0	14.4
31	77.99	40.35	13.4	14.0
44	91.16	27.18	13.2	13.8
64	103.46	14.88	13.1	13.5
89	111.13	7.21	12.6	13.3
137	116.60	1.74	12.8	13.1

Es zeigt sich, daß die nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten k'_1 ein deutliches Gefälle aufweisen. (Der schwache Anstieg des letzten Wertes in Versuch 2 ist auf einen Versuchsfehler in der Konzentrationsmessung, der bei so weitgehendem Ablauf der Reaktion sehr erheblich sein kann, zurückzuführen.) Die Anwendung der Sprungformel (k'_1) ist daher nicht zulässig. Um ihre ausgleichende Wirkung zu zeigen, wurde dennoch die erste Reihe der Sprungformelkoeffizienten ausgerechnet. Während z. B. beim ersten Versuch die nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten um 21% ihres Anfangswertes fallen, fallen die nach der Sprungformel berechneten nur um 15%.

Eine einfache Überschlagsrechnung lehrt uns, daß die Inkonstanz der Koeffizienten erster Ordnung darauf zurückzuführen ist, daß unsere Voraussetzung, wonach alle Konzentrationen bis auf die des Jodats während des Reaktionsverlaufes konstant sein sollen, nur in erster Annäherung zutrifft. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit des von Dushman aufgedeckten Zeitgesetzes und in Erwägung des Umstandes, daß im Sinne der Jakowkin'schen Konstante des Trijodiongleichgewichtes so gut wie alles gebildete Jod in Trijodion übergeführt wird, ist der Proportionalitätsfaktor von k_1 zu Anfang der Reaktion

$$\frac{(0.1)^2 (0.1)^2}{(0.3)^2} = 1.11 \times 10^{-3}$$

und zu Ende derselben

$$\frac{(0.094)^2 (0.092)^2}{(0.306)^2} = 0.80 \times 10^{-3}$$

und in diesem Verhältnis muß k_1 bei vollständigem Ablauf der Reaktion fallen. Es ist das das nämliche Verhältnis, in welchem unsere k'_1 -Werte fallen.

Um bei einer Reaktion erster Ordnung zu bleiben, hätten wir also die Konzentration des Jodats zu verringern oder die aller übrigen Stoffe zu erhöhen. Im ersten Falle wäre die analytische Messung der variablen Konzentration sehr

erschwert, im zweiten Falle müßten wir sehr konzentrierte Lösungen anwenden und das Tempo der Reaktion wäre zu rasch. In beiden Fällen würde die Genauigkeit des Messungsergebnisses Abbruch erleiden.

Wir ziehen es daher vor, die k_1 -Werte auf rechnerischem Wege zu korrigieren. Die Korrektur kann entweder an der Hand der Differentialgleichung (***) oder nach der integrierten Form der Zeitgleichung vorgenommen werden. Im ersteren Falle berechnet sich für k_1 ein Korrektionsfaktor, im zweiten Falle ein additives Korrektionsglied.

Die Berechnung des Korrektionsfaktors basiert auf der Annahme, daß der Ausdruck

$$\frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2 [\text{J}]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2} = R$$

wenn auch nicht über das ganze beobachtete Konzentrationszeitintervall, so doch wenigstens für zwei in der Messungsreihe unmittelbar aufeinander folgende Wertepaare, also über einen »Schritt« als konstant angenommen werden darf.

Bezeichnen wir mit b , c und d die Konzentration des Jodions, der Essigsäure und des Acetats vor Beginn der Reaktion, so ist in der Einheit der variablen Jodatkonzentration:

$$b = \frac{0.01}{0.008} \times 120 = 1500$$

$$c = \frac{0.01}{0.006} \times 120 = 2000$$

$$d = \frac{0.03}{0.006} \times 120 = 6000$$

und die Geschwindigkeit proportional:

$$R_o = \frac{b^2 c^2}{d^2} = 2.5 \times 10^5.$$

Wenn sich x Jodat umgesetzt oder x Jod gebildet haben, so ist die Geschwindigkeit proportional

$$R_x = \frac{(b-x)^2 (c-x)^2}{(d+x)^2},$$

wobei wir annäherungsweise für x den Mittelwert x_m je zweier unmittelbar aufeinander folgender Werte der Variablen x setzen können.

Multiplizieren wir die nach der Sprungformel berechneten Koeffizienten mit dem Korrektionsfaktor

$$Q = \frac{R_o}{R_x} = \frac{2 \cdot 5 \times 10^5}{R_x},$$

so erhalten wir jene Werte von k_1 , die sich ergeben würden, wenn die Konzentration des Jodions, der Essigsäure und des Acetats ihre ursprünglichen Werte während des ganzen Reaktionsverlaufes beibehielten.

Aus unseren beiden Versuchen berechnen sich folgende korrigierten Werte Qk_1' des Geschwindigkeitskoeffizienten.

1. Versuch.

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1$	$10^3 Qk_1'$
0	115.20	—	—	—	—
10	91.69	18	1.049	9.920	10.41
22	70.73	41	1.117	9.391	10.49
35	53.86	60	1.176	9.101	10.71
55	36.33	77	1.233	8.551	10.54
77	23.68	92	1.286	8.451	10.86
109	13.02	104	1.329	8.123	10.80
149	6.29	112	1.358	7.894	10.72

Mittel: 10.65

2. Versuch.

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1$	$10^3 Qk_1'$
0	109.92	—	—	—	—
10	78.21	24	1.066	14.78	15.76
20	56.68	52	1.150	13.99	16.10
31	40.35	70	1.209	13.42	16.23
44	27.18	85	1.262	13.19	16.64
64	14.88	97	1.304	13.08	17.05
89	7.21	107	1.340	12.60	16.88
137	1.74	114	1.367	(12.84)	(17.56)

Mittel: 16.44

Die Konstanz der korrigierten Koeffizienten erster Ordnung ist eine befriedigende. Aus den Mittelwerten derselben — bei Berechnung des Mittels für den zweiten Versuch wurde der letzte Wert als aus der Reihe fallend weggelassen — ergibt sich

$$\tau = 1 \cdot 34.$$

Hieraus berechnet sich für 25° die Konstante des Zeitgesetzes (***) zu

$$K' = \frac{1 \cdot 065 \times 10^{-2} \times 1 \cdot 34^{0.7} \times 2 \cdot 303 \times 0 \cdot 3^2}{0 \cdot 1^2 \times 0 \cdot 1^2} = 27 \cdot 1,$$

wenn wir vornächst Jodkalium und Acetat als vollständig dissoziiert annehmen.

Exakter, aber sehr viel umständlicher ist die Korrektur der k_1 -Werte auf Grund der integrierten Form der Zeitgleichung. Der Differentialansatz der letzteren unter der Annahme lauter mit der Zeit variabler Konzentrationen hat die Form

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k \frac{(a-x)(b-x)^2(c-x)^2}{(d+x)^2},$$

wenn a , b , c und d die Konzentrationen des Jodats, Jodids, der Essigsäure und des Acetats zur Zeit der ersten Probenentnahme sind.

Die Integration obiger Gleichung verdanke ich Herrn cand. phil. Ludwig Holzer. Sie lautet für die Grenzen 0 und ϑ für ϑ und 0 und x für x :

$$k = \frac{A}{\vartheta} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{B_1}{\vartheta} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{C_1}{\vartheta} \ln \frac{c}{c-x} + \\ + \frac{B}{\vartheta} \left\{ \frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} \right\} + \frac{C}{\vartheta} \left\{ \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right\},$$

wenn

$$A = \frac{(a+d)^2}{(a-b)^2(a-c)^2}$$

$$B_1 = \frac{(b+d)[2(b-a)(b-c) - (b+d)(3b-2a-c)]}{(b-a)^2(b-c)^3}$$

$$C_1 = \frac{(c+d)[2(c-a)(c-b) - (c+d)(3c-2a-b)]}{(c-a)^2(c-b)^3}$$

$$B = \frac{-(b+d)^2}{(b-a)(b-c)^2}$$

$$C = \frac{-(c+d)^2}{(c-a)(c-b)^2}$$

Bezeichnet man mit $k_n^{(v)}$ den Koeffizienten n ter Ordnung der variablen Konzentration v , so kann man einfacher schreiben:

$$k = A k_1^{(a-x)} + B_1 k_1^{(b-x)} + C_1 k_1^{(c-x)} + B k_2^{(b-x)} + C k_2^{(c-x)}.$$

Die Dimension der einzelnen rechtsseitigen Glieder muß natürlich dieselbe sein wie die von k , und weil

$$\text{Dim } k_n = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{1-n},$$

also

$$\text{Dim } k_1 = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^0$$

$$\text{Dim } k_2 = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{-1},$$

so müssen A , B_1 und C_1 die Dimension Konz.^{-2} und B und C die Dimension Konz.^{-1} haben, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Berechnung dieser Partialbruchzähler. Es ist daher

$$\text{Dim } k = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{-2},$$

was selbstredend auch aus dem Differentialansatz herausgelesen werden kann.

Unter der Bedingung, daß b , c und d groß gegenüber a und x sind, geht unsere Gleichung über in

$$k = A k_1^{(a-x)} = \frac{d^2}{b^2 c^2} k_1^{(a-x)}.$$

Diese Bedingung ist in unserem Falle annähernd erfüllt, so daß in dem Ausdruck

$$k = Ak_{1(a-x)} + \Sigma$$

$$\Sigma = B_1 k_{1(b-x)} + C_1 k_{1(c-x)} + Bk_{2(b-x)} + Ck_{2(c-x)}$$

dem Σ die Bedeutung eines Korrektionsgliedes zukommt.

Nachdem wir uns im vorhergehenden davon überzeugt haben, daß unsere Reaktion in Bezug auf Jodat streng erster Ordnung ist, indem die nach der Schrittformel berechneten, korrigierten Koeffizienten keinen merklichen Gang erkennen ließen, sollten wir nach den oben dargelegten Prinzipien für k alle Sprungformelwerte berechnen. Bei π Wertepaaren der Variablen würden sich $(\pi-1)$ Reihen der Koeffizienten mit jeweilig verschiedenen Werten von A , B_1 , C_1 u. s. w. ergeben. Im Hinblick auf die Langwierigkeit dieser numerischen Berechnungen habe ich mich mit der ersten Reihe der Sprungformelkoeffizienten begnügt, was um so mehr statthaft erscheint, als letztere Koeffizienten einen mit unserem bisherigen Ergebnis $\tau = 1.34$ übereinstimmenden Temperaturkoeffizienten liefern.

Das Resultat der Berechnungen ist in nachfolgenden zwei Tabellen zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der k -Koeffizienten ist eine sehr befriedigende. Aus ihren Mittelwerten berechnet sich $\tau = 1.36$. Bei Bewertung des Gewichtes der einzelnen Koeffizienten ist zu berücksichtigen, daß sich bei den kleinen Sprüngen zu Anfang die Koeffizienten $k_{1(b-x)}$ und $k_{1(c-x)}$ und damit auch k ungenau berechnen. Aus den Mitteln 1.003, beziehungsweise 1.569 der späteren Werte von k folgt $\tau = 1.35$, in bester Übereinstimmung mit unserem ersten Ergebnis $\tau = 1.34$. Da letzteres einem besseren Durchschnitt entspricht, wollen wir als endgültigen Wert annehmen:

$$\tau = 1.34.$$

Unter Heranziehung der Dissoziationswärme der Essigsäure $H + C_2H_3O_2 = HC_2H_3O_2 + 6$ ergibt sich alsdann für

eine mineralsaure Lösung der Temperaturkoeffizient

$$\tau = 1.25,$$

zufolge der Kleinheit dieser Dissoziationswärme also nur wenig verschieden von 1.34. Dieser geringe Unterschied einerseits, andererseits die geringe Genauigkeit, mit welcher unsere Reaktion in mineralsaurer Lösung zu messen ist, lassen den Wert einer experimentellen Überprüfung des Koeffizienten 1.25 illusorisch erscheinen.

Wenn wir wieder Jodat, Jodid und Acetat als vollständig dissoziiert annehmen, berechnet sich der Koeffizient des Zeitgesetzes (**) für 25° zu

$$K' = \frac{1.003 \times 10^{-7} \times 1.34^{0.7} \times (1.2 \times 10^5)^2}{8^2} = 27.7,$$

übereinstimmend mit dem früheren Ergebnis $K' = 27.1$.

Unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade ergibt sich, wenn die Dissoziationskonstante der Essigsäure zu 1.8×10^{-5} angenommen wird, für die Wasserstoffionkonzentration

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.3 \times 0.70} = 8.57 \times 10^{-6}$$

und für den Koeffizienten des Zeitgesetzes (*) für 25°

$$K = \frac{10.65 \times 10^{-3} \times 2.303 \times 1.34^{0.7}}{(8.57 \times 10^{-6})^2 \times (0.1 \times 0.88)^2} = 5.29 \times 10^{10}.$$

Dushman fand für 0° $K = 2.54 \times 10^{10}$, woraus sich für 25° berechnet

$$K = 5.28 \times 10^{10}.$$

J. Sand und K. Kaestle¹ fanden für den Koeffizienten der Geschwindigkeit $d[J'_3]:d\vartheta$ bei 25° 1.6×10^{11} , woraus sich für $-d[JO'_3]:d\vartheta$ ergibt

$$K = \frac{1}{3} \cdot 1.6 \times 10^{11} = 5.33 \times 10^{10}.$$

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 42 (1907), 101.

1. Versuch.

$$a = 121.88 - 6.68 = 115.20$$

$$b = \frac{0.1}{0.008} \cdot 120 - 6.68 = 1493.3$$

$$c = \frac{0.1}{0.006} \cdot 120 - 6.68 = 1993.3$$

$$d = \frac{0.1}{0.006} \cdot 120 + 6.68 = 6006.7$$

$$A = 5.596 \times 10^{-6}$$

$$B_1 = 5.814 \times 10^{-4}$$

$$C_1 = 5.838 \times 10^{-4}$$

$$B = -0.1685$$

$$C = -0.1363$$

Φ	x	$10^2 k_1(a-x)$	$10^3 k_1(b-x)$	$10^3 k_1(c-x)$	$10^7 k_2(b-x)$	$10^7 k_2(c-x)$	$10^7 A k_1(a-x)$	$-10^7 \Sigma$	$10^7 k$
0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
10	23.51	2.282	1.589	1.188	10.712	5.988	1.277	0.266	1.011
22	44.47	2.218	1.374	1.028	9.343	5.205	1.241	0.229	1.012
35	61.34	2.172	1.198	0.8927	8.196	4.551	1.215	0.207	1.008
55	78.87	2.098	0.9867	0.7343	6.789	3.758	1.174	0.172	1.002
77	91.52	2.055	0.8211	0.6106	5.678	3.135	1.150	0.147	1.003
109	102.18	2.000	0.6504	0.4831	4.513	2.487	1.119	0.116	1.003
149	108.91	1.952	0.5081	0.3770	3.536	1.946	1.092	0.090	1.002
Mittel: 1.006									

2. Versuch.

$$a = 118.34 - 8.42 = 109.92$$

$$b = \frac{0.1}{0.008} \cdot 120 - 8.42 = 1491.6$$

$$c = \frac{0.1}{0.006} \cdot 120 - 8.42 = 1991.6$$

$$d = \frac{0.3}{0.006} \cdot 120 + 8.42 = 6008.4$$

$$A = 5.531 \times 10^{-6}$$

$$B_1 = 5.768 \times 10^{-4}$$

$$C_1 = 5.821 \times 10^{-4}$$

$$B = 0.1629$$

$$C = 0.1360$$

β	x	$10^2 k_1(a-x)$	$10^3 k_1(b-x)$	$10^3 k_1(c-x)$	$10^7 k_2(b-x)$	$10^7 k_2(c-x)$	$10^7 A k_1(a-x)$	$-10^7 \Sigma$	$10^7 k$
0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
10	31.71	3.403	2.149	1.566	14.55	8.124	1.882	0.196	1.686
20	53.24	3.313	1.812	1.324	12.40	6.894	1.832	0.212	1.620
31	69.57	3.233	1.552	1.144	10.58	5.864	1.788	0.227	1.561
44	82.74	3.175	1.308	0.9576	8.946	4.947	1.757	0.160	1.596
64	95.04	3.124	1.025	6.7555	7.121	3.931	1.728	0.179	1.549
89	102.71	3.062	0.802	0.5898	5.566	3.068	1.693	0.131	1.562
137	108.18	3.026	0.548	0.4034	3.824	2.106	1.674	0.097	1.577
									Mittel: 1.593

Die Übereinstimmung dieser drei von verschiedenen Autören, nach verschiedenen kinetischen Verfahren und unter ganz verschiedenen Verhältnissen aufgefundenen Koeffizienten ist eine ganz ausgezeichnete.

Alle drei Koeffizienten sind in essigsaurer Lösung gefunden worden und ihrer Berechnung liegt die Dissoziationskonstante 1.8×10^{-5} der Essigsäure zugrunde. Für eine Lösung von HJ und HJO_3 , also für mineralsaure Lösung, fand Dushman bei $0^\circ K = 0.84 \times 10^{10}$, woraus für 25° folgt

$$K = 1.47 \times 10^{10}.$$

Diese Unstimmigkeit würde — worauf Dushman aufmerksam macht — behoben werden, wenn man die Affinitätskonstante der Essigsäure, deren obiger Wert aus Leitfähigkeitsmessungen folgt, zu 3×10^{-5} annehmen würde. Es sei darauf verwiesen, daß vor kurzem Nilratan Dhar¹ aus der Löslichkeit von Benzoesäure und Zimtsäure in Natriumacetat für die Affinitätskonstante der Essigsäure Werte hergeleitet hat, welche zwischen 1.54×10^{-5} und 2.8×10^{-5} liegen.

Solange diese Unsicherheit in der Dissoziation der Essigsäure besteht, wollen wir, indem wir einfach setzen:

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = 17 \frac{[HC_2H_3O_2]^2}{[C_2H_3O_2']^2} [J]^2 [JO'_3] \quad (25^\circ)$$

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = 0.84 \times 10^{10} [H]^2 [J]^2 [JO'_3] \quad (0^\circ),$$

der schwebenden Frage ausweichen.

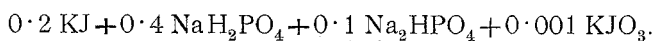
Jodutzerfall in Monophosphat-Diphosphatlösung.

Bei Ausführung dieser und der folgenden Versuche war mir Herr S. R. Weberitsch behilflich.

Konzentrationseinheit, Fixier- und Analysenmethode und Berechnung des Koeffizienten erster Ordnung sind die gleichen wie im vorhergehenden.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 35 (1913), 800.

Reaktionsgemisch.



1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	117.28	—	—	—	—
15	103.51	10	1.020	3.63	3.70
40	84.66	26	1.051	3.49	3.67
80	62.21	47	1.094	3.35	3.66
140	40.01	69	1.141	3.19	3.64
265	17.02	92	1.192	2.97	3.54
415	6.97	108	1.228	2.59	(3.17)

Mittel: 3.64

2. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	115.64	—	—	—	—
11	103.41	8	1.016	4.41	4.48
31	84.24	23	1.045	4.45	4.65
71	59.07	46	1.092	3.85	4.21
151	29.54	73	1.204	3.76	4.53
331	7.65	99	1.209	3.26	(3.94)

Mittel: 4.47

3. Versuch.

$$t = 35.0^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	118.09	—	—	—	—
7	108.33	7	1.014	5.39	5.46
19	93.87	19	1.037	5.18	5.37
36	77.47	35	1.067	4.91	5.23
59	59.96	52	1.115	4.84	5.35
98	39.21	71	1.145	4.73	5.42
133	27.24	87	1.180	4.52	5.34
182	16.70	98	1.206	4.34	(5.23)

Mittel: 5.36

Unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Alkalisalze berechnet sich für 25° aus Versuch 2

$$[\text{H}\cdot] = \sqrt{\frac{2\cdot3 \times 4\cdot47 \times 10^{-3}}{0\cdot2^2 \times 5\cdot3 \times 10^{10}}} = 2\cdot2 \times 10^{-6}$$

und hieraus die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Phosphorsäure zu

$$k_2 = \frac{2\cdot2 \times 10^{-6} \times 0\cdot1}{0\cdot4} = 5\cdot5 \times 10^{-7},$$

ein Wert, der etwas höher ist als der von G. A. Abbott und W. C. Bray¹ gefundene ($1\cdot95 \times 10^{-7}$ bei 18°).

Aus unseren Versuchen ergibt sich zwischen 18 und 25° $\tau = 1\cdot34$, zwischen 25 und 35° $\tau = 1\cdot20$ und zwischen 18 und 35°

$$\tau = 1\cdot26.$$

Dieser Wert ist mit dem für mineralisaurer Lösungen geltenden so gut wie identisch. Hieraus muß gefolgert werden, daß die zweite Dissoziationswärme q der Phosphorsäure ($\text{H}_2\text{PO}_4' = \text{H}\cdot + \text{HPO}_4'' + q$) nur gering ist. Das nämliche ist aus den Neutralisationsversuchen von Thomsen und Berthelot² zu schließen.

Jodatzerfall in Flußsäure-Fluoridlösung.

In Ausübung des bisherigen Fixier- und Analysenverfahrens stellte sich heraus, daß trotz des Ausfließenlassens des Reaktionsgemisches unter der Oberfläche der Fixierlösung merkliche Verluste an Jod zufolge Verflüchtigung auftraten, wenn die Jodidkonzentration im Reaktionsgemisch klein und die Temperatur desselben höher war. Im letzteren Falle zeigte sich, daß auch im Reaktionskolben Jodverdampfung stattfand, indem der saure Titer des Reaktionsgemisches mit der Zeit abnahm. Wir gingen daher zu einem Verfahren über, bei welchem der Reaktionsfortschritt nicht an der Zunahme des

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (1908), 729.

² Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), 874.

Jods, sondern an der Abnahme des nichtflüchtigen Jodats gemessen wird.

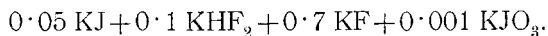
Zu diesem Zwecke wurde in der Probe des Reaktionsgemisches der Reaktionsverlauf durch Zugabe einer Na_2HPO_4 -Lösung aufgehalten. Die Menge des Phosphats wurde derart bemessen, daß die Azidität auf $[\text{H}\cdot] = 10^{-7}$ sinken mußte. Das freie Jod wurde hierauf mit Thiosulfat austitriert (x). Dann wurde mit viel Salzsäure versetzt und das neuerlich sich ausscheidende Jod, das dem Jodat äquivalent ist, mit Thiosulfat gemessen ($a-x$). Nach durchgeführter Jodattitration durfte bei weiterem Salzsäurezusatz keine Jodbildung mehr auftreten, wodurch wir uns vergewisserten, daß alles Jodat gemessen wurde.

In all den Fällen, wo keine Jodverluste zufolge Jodverflüchtigung auftraten, ergab die Titration des gebildeten Jods eine Kontrolle für die Richtigkeit der Titration des Jodats, indem in diesen Fällen die Summe $x + (a-x) = a = \text{konstant}$ sein mußte.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches dienten gewogene Mengen der Salze KF und KHF_2 . Die Innenseite aller verwendeten Gefäße wurden nach den Angaben von E. Deussen¹ mit einer Wachsschicht überzogen.

Die Konzentrationseinheit unserer Versuche ist $\text{cm}^3 \frac{1}{100} n$ -Lösung pro 100 cm^3 Probe.

Reaktionsgemisch.



1. Versuch.

$$t = 14.0^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	53.31	—	—	—	—
2	39.74	14	1.113	6.38	7.10
6	23.10	26	1.255	5.89	7.39
12	11.11	43	1.409	5.30	7.46
25	2.65	53	1.532	4.79	7.34

Mittel: 7.32

¹ Zeitschr. anorg. Chemie, 44 (1905), 300 und 408.

2. Versuch.

$$t = 25 \cdot 0^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	48.49	—	—	—	—
2	36.16	18	1.149	6.37	7.32
6	21.04	31	1.275	5.88	7.50
13	8.92	45	1.434	5.32	7.63
27	1.75	55	1.560	5.05	7.88

Mittel: 7.58

3. Versuch.

$$t = 35 \cdot 0$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	50.70	—	—	—	—
3	32.40	18	1.149	6.48	7.45
8	16.60	36	1.328	5.81	7.72
16	6.28	49	1.481	5.28	7.80
29	1.43	56	1.572	4.94	7.77

Mittel: 7.68

Ein anderer bei 35° angestellter Versuch ergab als Mittelwert 6.82. Die Versuche sind daher sehr schlecht reproduzierbar. Es ist dies einerseits darauf zurückzuführen, daß das von uns verwendete, grobkörnige Kaliumfluoridpräparat nicht homogen und sehr wahrscheinlich auch nicht ganz rein war, andererseits darauf, daß die Reaktionsgefäße trotz der Wachsschichte von der Flußsäure angeätzt wurden, ein Umstand, durch welchen die für die Geschwindigkeit maßgebende Wasserstoffionkonzentration unkontrollierbar beeinflusst wurde.

Immerhin läßt sich aus den Versuchen schließen, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion von Eins nicht wesentlich verschieden sein kann. (Die beiden extremsten Werte sind 0.9 und 1.04.) Es liegt also hier der Fall vor, daß — innerhalb der Versuchsfehler — die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur unabhängig ist. Wir konnten auf die exakte Durchführung der Fluoridversuche, die sich sehr umständlich und zeitraubend gestaltet

hätte, um so mehr verzichten, als wir im folgenden Kapitel einen noch krasserem Fall darzutun Gelegenheit haben werden.

Aus unserem 25°-Versuch berechnet sich die Azidität des Reaktionsgemisches zu

$$[H^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 3 \times 7 \cdot 58 \times 10^{-2}}{0 \cdot 05^2 \times 5 \cdot 3 \times 10^{10}}} = 3 \cdot 6 \times 10^{-5}.$$

Andererseits ergeben sich — wieder unter der vereinfachenden Annahme vollständiger Dissoziation der Alkalisalze — aus den von H. Pick¹ für die Dissoziation der Flußsäure hergeleiteten Gleichgewichten (25°)

$$\frac{[H^+][F']}{[H]F} = 7 \cdot 2 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[HF_2']}{[F'] [HF]} = 5 \cdot 5$$

die Konzentrationen

$$[HF] = 0 \cdot 02$$

$$[HF_2'] = 0 \cdot 08$$

$$[F'] = 0 \cdot 72$$

und — in hinreichender Übereinstimmung mit dem von uns auf kinetischem Wege ermittelten Werte —

$$[H^+] = 2 \times 10^{-5}.$$

Allen diesen von uns aus dem Jodatzerfall kinetisch hergeleiteten Wasserstoffionkonzentrationen und Dissoziationskonstanten liegt natürlich die Affinitätskonstante der Essigsäure $1 \cdot 8 \times 10^{-5}$ als Bezugswert zugrunde.

Zur genauen Berechnung des Temperaturkoeffizienten des Jodatzerfalls in Flußsäure-Fluoridlösung aus thermischen Größen fehlt es an den notwendigen genauen Daten. Immerhin sind letztere wenigstens der Größenordnung und dem Vorzeichen nach bekannt, so daß wir zur Orientierung die Berechnung durchführen wollen.

¹ Nernst-Festschrift, Halle a. S., 1912.

Die Dissoziationswärme der Flußsäure ermittelt sich auf verschiedenem Wege¹ zu ungefähr 27·9 Ostwald'schen Kalorien. Unter der Annahme, daß die Flußsäure in unserem Reaktionsgemisch lediglich als HF vorläge, würde die Komplexbildungsgleichung lauten

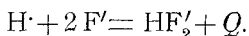


woraus sich nach

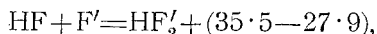
$$\text{og} \frac{\tau}{1\cdot25} = \frac{-2 \times 27\cdot9}{406}$$

der Temperaturkoeffizient berechnet zu $\tau = 0\cdot91$.

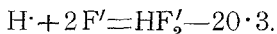
Nun liegt aber in unserem Reaktionsgemisch nach den oben angeführten Gleichgewichtsgleichungen die Flußsäure nur zu ca. 20% als HF und zu 80% als Bifluoridanion HF'_2 vor. Die den Temperaturkoeffizienten bestimmende Fortführungsreaktion des Wasserstoffions ist daher in erster Linie



Diese Wärmetönung ist nicht genau bekannt. Sicher ist sie um weniges geringer negativ² als die der Reaktion $\text{H} + \text{F}' = \text{HF}$. In erster Annäherung kann man setzen



woraus folgt



Aus dieser Wärmetönung berechnet sich unser τ zu 0·993.

Aus allem ergibt sich — in bester Übereinstimmung mit unseren kinetischen Versuchen — daß der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion von Eins nur wenig verschieden sein kann.

Jodatzerfall in Sulfat-Bisulfatlösung.

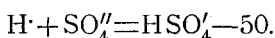
Unsere Bestrebungen galten nunmehr der experimentellen Realisierung eines extrem kleinen, und zwar echt gebrochenen

¹ Abegg-Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2, p. 43.

² Abegg-Auerbach, *ibid.*, p. 44.

Temperaturkoeffizienten. Das Wasserstoffion des Reaktionsgemisches mußte zu diesem Zwecke nach einer unter großer negativer Wärmetönung verlaufenden Reaktion in eine Komplexform übergeführt werden. Nachdem die Dissoziationswärme sehr schwacher Säuren (Konstante $< 10^{-8}$) sehr groß und negativ,¹ ihre Assoziationswärme also groß und positiv ist, kamen nur stärkere Säuren in Betracht. Zu stark durfte die Säure aber auch nicht sein, weil in diesem Falle die Überführung des Wasserstoffions in die undissoziierte Form der Säure durch das Anion der letzteren nur sehr unvollständig gelingen würde.

Als eine geeignete Säure erwies sich die Schwefelsäure nach ihrer zweiten Dissoziationsstufe² (Größenordnung 2×10^{-2}). Versetzt man eine schwach mineralisierende Lösung mit einer reichlichen Menge an Natriumsulfat, so wird das Wasserstoffion bis auf wenige Prozente in das Bisulfation HSO_4' überführt, ein Vorgang, der unter starker Wärmeabsorption verläuft.³



Aus dieser Wärme berechnet sich der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion für 25° in einer Sulfat-Bisulfatlösung nach

$$\log \frac{\tau}{1.25} = \frac{-2 \times 50}{406}$$

zu $\tau = 0.71$. Es war also zu erwarten, daß in einer solchen

¹ H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chem. Vorträge, Bd. 14 (Stuttgart 1909), p. 1.

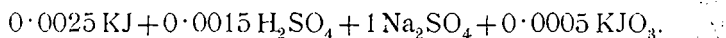
² Über die Dissoziation zweibasischer Säuren im allgemeinen und der Schwefelsäure im besonderen, s. R. Wegscheider, Monatshefte, 23 (1902), 599 und 26 (1905), 1235; R. Luther, Zeitschr. Elektrochemie, 13 (1907), 294; A. A. Noyes und M. A. Stewart, Journ. Amer. Chem. Soc., 32 (1910), 1133; J. B. Goebel, Zeitschr. phys. Chemie, 71 (1907), 652; K. Jellinek, ibid., 76 (1911), 257 und Sammlung Ahrens, 17 (1911), 112; C. Drucker, Zeitschr. Elektrochemie, 17 (1911), 398; 19 (1913), 797 und 20 (1914), 83; J. E. Enklaar, Zeitschr. phys. Chemie, 80 (1912), 617 und 81 (1913), 481.

³ Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), p. 904.

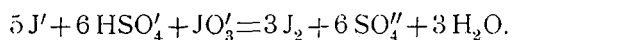
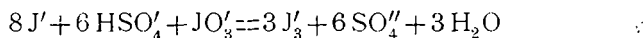
Lösung die Geschwindigkeit unserer Reaktion mit der Temperatur deutlich abnimmt.

Leider konnte bei unseren Versuchen nicht die Methode von Harcourt und Esson angewandt werden, da die Bedingungen der letzteren bei einigermaßen erheblichen Jodatkonzentrationen zu unmeßbar raschen Reaktionen führen, was nach der Lage der Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Schwefelsäure von vornherein zu ersehen ist.

Wir wählten ein Reaktionsgemisch mit äquivalenten Mengen an Jodat, Jodid und Bisulfat (in Form von Schwefelsäure und überschüssigem Sulfat), und zwar von der Zusammensetzung:



In diesem Gemisch verlaufen neben- und nacheinander die Reaktionen



Berücksichtigt man noch die Jodverdampfung, die im Hinblick auf die geringe Jodidkonzentration sehr merklich ist, so erscheint die strenge rechnerische Behandlung der Ergebnisse der Zeitversuche undurchführbar. Wir wählten daher zur Festlegung des Temperaturkoeffizienten abermals die Berechnung desselben aus den Zeiten, welche zum Ablauf der Reaktion zu bestimmten Bruchteilen (mit α bezeichnet) erforderlich sind. Diese Zeiten wurden wieder graphisch erhalten, indem $\log \vartheta$ als Abszisse und $\log \alpha$ als Ordinaten auf einem Millimeterpapierein gezeichnet wurden. Das α berechnet sich nach

$$\alpha = \frac{x}{a},$$

worin a der »saure Titer« und $(a - x)$ die laufende Jodatkonzentration bedeuten.

Fixier- und Analysenverfahren sowie Konzentrationseinheit sind dieselben wie im vorhergehenden Kapitel.

1. Versuch.

$$t = 17.5^\circ$$

ϑ	$\log \vartheta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.00	0	∞
15	1.176	26.39	3.61	0.920
55	1.740	21.73	8.27	0.560
175	2.243	17.20	12.80	0.370
575	2.760	13.42	16.58	0.258

2. Versuch.

$$t = 17.5^\circ$$

ϑ	$\log \vartheta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.42	0	∞
15	1.176	26.75	3.67	0.919
55	1.740	22.08	8.34	0.562
175	2.243	17.70	12.72	0.379
575	2.760	13.77	16.65	0.262

3. Versuch.

$$t = 31.5^\circ$$

ϑ	$\log \vartheta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.64	0	∞
15	1.176	27.69	2.95	1.017
55	1.740	23.20	7.44	0.615
175	2.243	18.67	11.97	0.408
575	2.760	14.45	16.19	0.277

4. Versuch.

$$t = 31.5^\circ$$

ϑ	$\log \vartheta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	31.27	0	∞
15	1.176	27.92	3.35	0.970
31	1.491	25.61	5.66	0.742
43	1.634	24.49	6.78	0.664
75	1.875	22.20	9.07	0.538
125	2.097	20.16	11.11	0.449
245	2.389	17.63	13.64	0.360

Die Versuche sind gut reproduzierbar. Die beiden Zeit-Bruchteil-Isothermen verlaufen leidlich parallel. Ihr parallel zur Abszisse gemessener Abstand beträgt ungefähr

$$\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1 = -0.1,$$

woraus sich nach

$$\log \tau = \frac{-0.1}{\frac{31.5 - 17.5}{10}} = -0.0714$$

der Temperaturkoeffizient berechnet zu

$$\tau = 0.85.$$

Die Abweichung dieses Wertes von dem berechneten fällt innerhalb der Versuchsfehler, namentlich wenn man berücksichtigt, daß der berechnete Wert für verdünnte Lösungen gilt, während in unserem Falle eine hochkonzentrierte Salzlösung, also eine Änderung des Mediums vorliegt.

Um die Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur unzweifelhaft darzutun, wurden auch Versuche bei extrem hoher Temperatur, und zwar bei 80° angestellt. Der Grad der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Versuche ist ein geringerer, ein Umstand, der auf Wasserverdampfung und ganz besonders auf Jodverflüchtigung zurückzuführen ist. Beide Momente bedeuten eine Beschleunigung der Reaktion, welche bei den über mehrere Tage sich erstreckenden Messungen erhebliche Fehler bedingt. Namentlich ist es die unvermeidliche Jodverflüchtigung, die durch Freigabe von Jodion aus Trijodion reaktionsbeschleunigend wirkt. Das Ausmaß dieser Beschleunigung ist bei höherer Temperatur größer als bei tieferer und darauf ist es zurückzuführen, daß die Isothermen bei langandauernden Messungen gegeneinander konvergieren. Die Berechnung von τ darf daher nur aus solchen α -Werten erfolgen, für welche die beiden Isothermen parallel verlaufen oder $\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1 = \text{konstant}$ ist. Für die erste Zeit der Messung trifft letzteres hinreichend genau zu.

5. Versuch.

$$t = 80 \cdot 0^\circ$$

δ	$\log \delta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	31.59	0	∞
20	1.301	29.91	1.68	1.274
45	1.653	27.97	3.62	0.941
85	1.929	25.69	5.90	0.729
162	2.210	23.32	8.27	0.582
320	2.505	20.39	11.20	0.450

Die Verzögerung der Reaktion durch Temperaturerhöhung ist hier bereits sehr auffallend. So benötigt die Reaktion zu ihrem Ablauf z. B. zu 35.5 % ($\log \alpha = -0.45$) bei 31.5° 125 Minuten, bei 80.0° aber bereits 320 Minuten, also sehr viel mehr als die doppelte Zeit. Der Abstand der beiden Isothermen für 17.5° und 80.0° beträgt -0.5 , woraus sich das τ zu 0.83 berechnet.

Es liegt also hier ganz deutlich eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur vor, ein Fall, der unseres Wissens bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die von Clara C. Benson¹ gemachte Beobachtung bezieht sich, wie schon in Mitteilung VI bemerkt wurde, auf eine »induzierte Reaktion« und hat mit dem Fall $\tau < 1$ allem Anschein nach nichts zu tun. In diesem Zusammenhange wäre dann noch eine von M. Bodenstein² an der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_2$ gemachte Beobachtung zu erwähnen. Nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Bodenstein sind die diesbezüglichen Untersuchungen aber noch nicht abgeschlossen, ihr Abschluß ist erst für die nächste Zeit zu erwarten.

Jodaterfall in Cadmiumjodidlösung.

Die Dushman'sche Reaktion ist für die experimentelle Überprüfung der eingangs abgeleiteten Formel ganz besonders

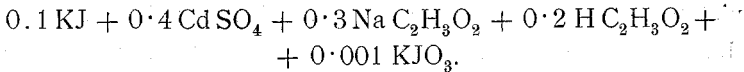
¹ Journ. of phys. Chem., 8 (1904), 116.

² Vortrag auf dem VII. Internat. Kongreß für angewandte Chemie in London 1909. Vgl. auch das Sammelreferat von M. Trautz, Zeitschr. für Elektrochemie, 18 (1912), 908.

geeignet, indem von den im Zeitgesetz vertretenen Stoffen nicht nur das Wasserstoffion, sondern auch das Jodion in Komplexformen übergeführt werden kann.

Es ist bekannt, daß die Halogenide des Cadmiums durch besonders geringe Dissoziationsgrade charakterisiert sind. Durch Zugabe von Cadmiumsalz zu unserem Reaktionsgemisch erzielt man also eine Überführung des Jodions in einen Komplex. Wenn die Komplexbildungsreaktion von einer merklichen Wärmetönung begleitet ist, so muß dies in einer Änderung des Temperaturkoeffizienten des Jodatzerfalls zum Ausdruck kommen.

Das untersuchte Reaktionsgemisch entsprach der Zusammensetzung:



Die Fixier- und Analysiermethode war wieder die gleiche wie in den vorhergehenden Kapiteln. Beim Basifizieren des Reaktionsgemisches mit Na_2HPO_4 -Lösung fiel ein Niederschlag von Cadmiumphosphat, welcher aber bei der Titration des Jods mit Thiosulfat nicht hinderlich war. Beim nachträglichen Ansäuern (zwecks Titration des Jodatjods) ging natürlich der Niederschlag wieder in Lösung.

Die Einheit der laufenden Jodatkonzentration ist cm^3
 $\frac{1}{100}$ n-Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

1. Versuch.

$$t = 17.5^\circ$$

ϑ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1'$	$10^3 Q k_1'$
0	61.70	—	—	—	—
6	57.95	3	1.014	4.53	4.59
17	52.36	8	1.035	4.01	4.15
36	43.88	15	1.068	4.04	4.31
61	34.67	24	1.111	4.09	4.55
96	25.23	33	1.156	3.95	4.56
151	15.16	43	1.209	4.02	4.86
261	5.82	53	1.265	3.78	4.77

Mittel: 4.54.

2. Versuch.

$$t = 31.5^\circ$$

δ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1$	$10^3 Qk_1$
0	60.20	—	—	—	—
5	52.84	4	1.018	11.32	11.5
16	41.37	14	1.063	9.66	10.2
32	29.26	26	1.121	9.40	10.5
47	21.37	36	1.171	9.10	10.7
67	13.89	43	1.210	9.35	11.3
97	7.57	50	1.249	8.79	11.0
142	3.06	55	1.283	8.74	11.2

Mittel: 10.9

Die Wiederholung der Versuche führte zu Mittelwerten für k_1 , welche von obigen nur unwesentlich abweichen. Die Messungen sind also gut reproduzierbar. Aus den beiden Versuchen berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu

$$\tau = 1.87.$$

Er ist also durch den Zusatz von Cadmiumsalz wesentlich erhöht worden. Daß tatsächlich Komplexbildung vorliegt und das Ausmaß derselben ergibt die Berechnung. Aus unseren beiden Versuchen berechnet sich nämlich für 25° $k_1' = 7.26 \times 10^{-3}$. Eine Lösung gleicher Zusammensetzung, aber ohne Cadmiumsalz, müßte nach den Essigsäure-Acetatversuchen für 25° ergeben: $k_1' = 52.3 \times 10^{-3}$. Hieraus berechnet sich für das Reaktionsgemisch der beiden Cadmiumsalzversuche die aktuelle Jodionkonzentration — unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit dem Quadrat derselben proportional ist — zu $[J] = 0.037$. Nachdem die potentielle Konzentration 0.1 ist, sind 63% des Jodions in Komplexform vorhanden.

Zur genauen Berechnung des Koeffizienten aus Wärmetönungen fehlt es an den notwendigen statischen und thermochemischen Daten. Zur allerersten Orientierung wird man die Wärmetönungen¹ (feste Formart in eckigen Klammern[])



¹ Aus Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl.

$$\begin{aligned}
 [J_2] &= 2J' + 262 \\
 [Cd] + [J_2] &= [CdJ_2] + 488 \cdot 3 \\
 [CdJ_2] &= CdJ_2 - 9 \cdot 6
 \end{aligned}$$

benützen können, aus welchen folgt:

$$Cd'' + 2J' = CdJ_2 + 32 \cdot 7.$$

Hieraus ergibt sich nach

$$\log \frac{\tau}{1 \cdot 34} = \frac{32 \cdot 7}{406}$$

der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion zu

$$\tau = 1 \cdot 61.$$

Sinn und Größenordnung der durch Cadmiumsalzzusatz herbeigeführten Änderung des Temperaturkoeffizienten ergeben sich also aus Rechnung und Experiment übereinstimmend.

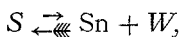
Allgemeines über die Temperaturkoeffizienten.

Die im vorstehenden theoretisch entwickelten und experimentell überprüften Beziehungen zwischen Wärmetönungen einerseits und kinetischen Temperaturkoeffizienten andererseits sollen nun auf ihre Folgerungen diskutiert werden.

Vorher möge aber einem eventuellen Einwand begegnet werden. Man könnte nämlich der Anschauung sein, daß die im vorstehenden untersuchten Reaktionen allzusehr den Charakter künstlicher Gebilde besitzen und anders geartet sind, als die Reaktionen, die für gewöhnlich Gegenstand kinetischer Messungen sind oder bei Naturvorgängen eine Rolle spielen. Eine derartige Anschauung wäre ganz unzutreffend. Die beobachteten extremen Temperaturkoeffizienten gehören Reaktionen an, die lediglich dadurch gekennzeichnet sind, daß ihrem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang rasch sich einstellende Gleichgewichte vorgelagert sind, womit zusammenhängt, daß in den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen Gleichgewichtskonstante stecken. Derartige Reaktionen sind aber nicht nur sehr häufig, sondern

sie bilden sehr wahrscheinlich die Regel. Würde man nur jene Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten rein kinetische Größen sind, gelten lassen, so würde sich die ganze chemische Kinetik sehr wahrscheinlich auf einige wenige Gasreaktionen bei hoher Temperatur restringieren.

Wodurch sich unsere Reaktionen mit extremen Temperaturkoeffizienten von vielen anderen gleichgearteten unterscheiden, ist der Umstand, daß erstere so beschaffen sind, daß die dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichte bewußt und systematisch variiert werden können. Wir konnten daher Reaktionen mit extremen Koeffizienten »konstruieren« und waren nicht verhalten, unter den an der Grenze der Meßbarkeit liegenden Reaktionen planlos herumzusuchen, um auf solche extreme Temperaturkoeffizienten zu stoßen. Denn nicht immer sind wir in der Lage, auf die Natur des dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichtes eine Ingerenz auszuüben. Ganz besonders gilt dies für jene Gleichgewichte, nach welchen die »status nascens-Stoffe« entstehen, wenn wir an der wohl allgemein angenommenen Vorstellung festhalten, daß der status nascens kein besonderer Zustand, sondern ein instabiler, ephemerer Stoff ist. Bezeichnen wir den seiner Konzentration nach meßbaren Stoff mit S , die status nascens-Form des letzteren mit Sn , die status nascens-Wärme mit W , so muß ein chemisches Gleichgewicht von der Form existieren



das im Hinblick auf die Instabilität von Sn stark linksseitig sein muß. Zwei Grenzfälle sind dann denkbar. Entweder das Gleichgewicht stellt sich sehr träge ein, die laufende Konzentration von Sn ist sehr viel kleiner als die Gleichgewichtskonzentration, dann tritt der seiner Konzentration nach meßbare Stoff S in die geschwindigkeitsbestimmende Zeitgleichung, oder aber — und dieser Fall scheint der häufigere zu sein — die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist eine sehr große, die laufende Konzentration von Sn ist gleich der Gleichgewichtskonzentration, dann tritt die Konzentration von

Sn in die zeitbestimmende Differentialgleichung, in dem Geschwindigkeitskoeffizienten der gemessenen Reaktion findet sich versteckt die Gleichgewichtskonstante der status nascens-Reaktion und ihr Temperaturkoeffizient wird bestimmt durch die status nascens-Wärme.¹

Das Ergebnis der Diskussion unserer beiden Gleichungen

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{-\frac{10}{RT(T+10)}(mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots)} \quad (I)$$

$$U = Q - (aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots) \quad (II)$$

ist je nach dem Werte von T verschieden. Wir können drei typische Fälle unterscheiden.

Mittlere Temperaturen. Darunter sollen Temperaturen verstanden werden, bei welchen endotherme Reaktionen selten, exotherme Reaktionen die Regel sind. Es handelt sich also um die leicht zugänglichen Temperaturen.

Die Ausweichung wird wesentlich durch die Summe

$$mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots = \Sigma \sigma Q$$

beeinflusst. Bei Reaktionen hoher Ordnung — bei solchen ist die Möglichkeit eines extremen $\Sigma \sigma Q$ gegeben — ist erfahrungsgemäß die Summe $x+y+\dots$ klein gegenüber $m+n+\dots$, so daß der Wert von $\Sigma \sigma Q$ vornehmlich durch die Summe $mQ_1 + nQ_2 + \dots$ bestimmt wird.

Nach der Beschaffenheit der algebraischen Summe $\Sigma \sigma Q$ sind drei Unterfälle gegeben.

1. Die Komplexbildungswärmen seien alle positiv, daher auch $\Sigma \sigma Q > 0$. Der Wert von τ' wird umso größer sein, je größer $\Sigma \sigma Q$ ist. Mit dem Wachsen von τ' geht Hand in Hand eine Verringerung der Geschwindigkeit und des Umsatzes, indem das Gleichgewicht, zu welchem die Reaktion schließlich führt, im Sinne der Gegenreaktion verschoben wird. Bei hohen

¹ Die beiden Grenzfälle scheinen bei der Reduktion von Manganisalz durch Oxalsäure einerseits, durch Ameisensäure andererseits verwirklicht zu sein. Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chemie, 42 (1904), 1 und Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 653; A. Skrabal und J. Preis, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 503.

Bruttogleichung	$\Sigma \sigma Q$	Temperaturkoeffizient		Geschwindigkeitskoeffizient	Wärmetönung	Gleichgewichtskonstante
		beobachtet	berechnet			
Jodatbildung.						
1 $3 J_2 + 6 OH' = 5 J' + JO_3' + 3 H_2O$	—	—	2.71	3.5×10^{19}	+ 138	2.8×10^{87}
2 $3 J_3' + 6 OH' = 8 J' + JO_3' + 3 H_2O$	+ 118	zirka 4	5.13	7.7×10^{10}	+ 25	6.0×10^{28}
3 $3 J_3' + 6 CO_3' + 3 H_2O = 8 JO_3' + 6 HCO_3'$..	+ 493	» 45	44.3	6.4×10^{-5}	— 545	1.3×10^6
4 $3 J_3' + 6 Ac' + 3 H_2O = 8 J' + JO_3' + 6 HAc.$	+ 637	» 100	100	1.0×10^{-26}	— 762	1.8×10^{-27}
5 $3 J_3' + 3 H_2O = 8 J' + JO_3' + 6 H'$	+ 661	—	115	7.7×10^{-46}	— 804	6.0×10^{-56}
Jodaterfall.						
1 $8 J' + JO_3' + 6 H' = 3 J_3' + 3 H_2O$	—	—	1.25	1.5×10^{10}	+ 804	1.7×10^{65}
2 $8 J' + JO_3' + 6 H_2PO_4' = 3 J_3' + 6 HPO_4' + 3 H_2O$	zirka ± 0	1.26	1.25	4.5×10^{-3}	+ 804	4.7×10^7
3 $8 J' + JO_3' + 6 HF_2' = 3 J_3' + 12 F' + 3 H_2O$	— 40	zirka 1	0.99	2.6×10^2	+ 926	8.2×10^{81}
4 $8 J' + JO_3' + 6 HSO_4' = 3 J_3' + 6 SO_4' + 3 H_2O$	— 100	0.85	0.71	6.0×10^6	+ 1104	1.1×10^{15}

Werten von $\Sigma \sigma Q$ wird auch $a Q_1 + b Q_2 + \dots$ groß gegenüber Q (Formel II), so daß die Wärmetönung U der Reaktionen mit hohen Temperaturkoeffizienten negativ ist.

Alle diese Zusammenhänge lassen sich sehr schön an der Reaktion der Jodatbildung als Beispiel demonstrieren (siehe Tabelle auf p. 1223). Die Tabelle (Temperatur 25°C .) ist ohne weiters verständlich. Unter »Geschwindigkeitskoeffizient« befindet sich jener Wert der Geschwindigkeit, welcher der Reaktion zukommt, falls alle Stoffe der Bruttogleichung, beziehungsweise des Zeitgesetzes von der Konzentration 1 sind.

Die »Grundreaktion« $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightarrow \text{JO}_3$ hat einen normalen kleinen Temperaturkoeffizienten ($2 \cdot 7$), sie verläuft unmeßbar rasch¹ (Koeffizient $3 \cdot 5 \times 10^{19}$) und praktisch vollständig (Gleichgewichtskonstante $2 \cdot 8 \times 10^{37}$). Ihre Wärmetönung ist positiv.

Mit zunehmenden Werten von $\Sigma \sigma Q$ gelangen wir schließlich zu einer Reaktion, deren Temperaturkoeffizient ganz abnorm groß (115), deren Geschwindigkeit unmeßbar langsam ($7 \cdot 7 \times 10^{-46}$), deren Umsatz unmeßbar klein (Gleichgewichtskonstante $6 \cdot 0 \times 10^{-56}$) und deren Wärmetönung stark negativ ist (-804).

Allgemein werden wir sagen können: Rasche Reaktionen sind durch einen kleinen, in der Nähe von Eins gelegenen Temperaturkoeffizienten charakterisiert. Abnorm hohe Temperaturkoeffizienten sind äußerst langsamen, stark endothermen Reaktionen eigentümlich.

2. Die Komplexbildungswärmen seien alle negativ und daher auch $\Sigma \sigma Q < 0$. Dieser Fall ist komplizierter als der erstere, nachdem hier energetische Momente sehr stark hineinspielen. Wären diese nicht vorhanden, so würde τ' mit negativ zunehmendem $\Sigma \sigma Q$ immer kleiner und echtgebrochener werden und schließlich würden Reaktionen resultieren, deren Tem-

¹ Eine Folgeerscheinung des raschen Verlaufes ist die Einschlebung der Hypojoditstufe als metastabile Zwischenstufe, von wo ab die Reaktion der Jodatbildung sehr verzögert weiterschreitet (vgl. »Reguliergesetz« in Mitteilung V).

peraturkoeffizient äußerst klein (z. B. 10^{-2}), deren Geschwindigkeit unmeßbar langsam und deren Wärmetönung sehr hoch und positiv wäre. Der Fall $\Sigma \sigma Q < 0$ wäre dann genau symmetrisch zum Fall $\Sigma \sigma Q > 0$.

Die durch das Eingreifen energischer Momente bedingte Abweichung von dem einfachen Schema läßt sich sehr deutlich an dem Jodatzerfall als Beispiel demonstrieren (siehe Tabelle). Die »Grundreaktion« $\text{JO}_3 + \text{J}' + \text{H}' \rightarrow \text{J}'_3$ ist eine sehr rasche und hat als solche einen kleinen Temperaturkoeffizienten (1.25). In dem Maße, als $\Sigma \sigma Q$ negativer wird, sinkt der Temperaturkoeffizient und wird schließlich sogar echtgebrochen, die Geschwindigkeit fällt aber nicht fortlaufend, sie sinkt anfangs sehr rasch und nimmt alsbald ebenso rasch wieder zu. Das Gleiche gilt für die Gleichgewichtskonstante der Bruttoreaktion, wenn der nach einer endothermen Reaktion in Komplexform überführte Stoff der Bruttogleichung angehört.

Diese Erscheinung hängt damit zusammen, daß die Affinität endothermer Reaktionen — zum Unterschied von den exothermen Vorgängen, deren Tendenz mit zunehmender Reaktionswärme im allgemeinen rasch größer wird — mit wachsender Endothermie im allgemeinen fällt.

Als Beispiel seien die im vorhergehenden benützten Komplexbildungsreaktionen angeführt:

a) Exotherme Reaktionen:		Affinitätskonst.:
$\text{OH}' + \text{HCO}'_3 = \text{CO}'_3 + \text{H}_2\text{O} + 95$	$\left. \begin{array}{l} \downarrow \\ \text{Exo-} \\ \text{thermie} \end{array} \right\}$	1.7×10^{-4}
$\text{OH}' + \text{HAc} = \text{Ac}' + \text{H}_2\text{O} + 131$		6.0×10^{-10}
$\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O} \quad + 137$		1.0×10^{-14}
		$\left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{Affinität} \end{array} \right\}$
b) Endotherme Reaktionen:		Affinitätskonst.:
$\text{H}' + \text{HPO}'_4 = \text{H}_2\text{PO}'_4 \pm 0$	$\left. \begin{array}{l} \downarrow \\ \text{Endo-} \\ \text{thermie} \end{array} \right\}$	5.5×10^{-7}
$\text{H}' + 2\text{F}' = \text{HF}'_2 - 20$		1.3×10^{-4}
$\text{H}' + \text{SO}'_4 = \text{HSO}'_4 - 50$		2.0×10^{-2}
		$\left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{Affinität} \end{array} \right\}$

Bei sehr hoher Endothermie ist die Affinität schließlich so gering, daß die Reaktion wesentlich im entgegengesetzten Sinne (\leftarrow) verläuft, Komplexbildung also nicht mehr statthat.

Der unvollständige Verlauf stark endothermer Reaktionen setzt also einerseits den Temperaturkoeffizienten eine untere Grenze, andererseits bedingt er, daß echtgebrochene Temperaturkoeffizienten nicht bei sehr langsamen, sondern bei relativ raschen Reaktionen anzutreffen sind.

Wäre das Eingreifen dieser energetischen Momente in die kinetischen Verhältnisse nicht gegeben, so wären bei extrem langsamen Reaktionen extrem kleine Koeffizienten (z. B. 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) ebenso möglich und wahrscheinlich als extrem große (z. B. 10^2 , 10^3 u. s. w.).

Von der Symmetrie der Fälle $\Sigma \sigma Q > 0$ und $\Sigma \sigma Q < 0$ bleibt nur ein Kennzeichen aufrecht: Die Wärmetönung der Reaktionen mit kleinen (echtgebrochenen) Temperaturkoeffizienten ist groß und positiv. Dieser Zusammenhang zwischen Temperaturkoeffizient und Wärmetönung¹ der Bruttogleichung geht aus unseren beiden Tabellen besonders deutlich hervor: Der größte Koeffizient (115) entspricht (in algebraischer Zählung) der kleinsten Wärmetönung (− 804), der kleinste Koeffizient (0·71) der größten Wärmetönung (+ 1104).

Allgemein werden wir sagen können: Kleine, echtgebrochene Temperaturkoeffizienten finden sich bei raschen und mittelraschen Reaktionen mit sehr großer positiver Wärmetönung. Die Seltenheit echtgebrochener Temperaturkoeffizienten und die wahrscheinliche Nichtexistenz extrem kleiner Koeffizienten (z. B. der Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) steht mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelot'schen Prinzips bei mittleren Temperaturen, also mit der Seltenheit endothermer Reaktionen und mit der Unvollständigkeit des Verlaufes stark endothermer Vorgänge in einem ursächlichen Zusammenhang.

¹ Die Wärmetönungen müssen »vergleichbar« sein (vgl. Mitteilung VII). In unserem Falle sind sie dies, denn sie gelten alle für ein Mol Jodat, das entweder gebildet wird oder zerfällt, also für äquivalente Umsätze.

Nachdem durch die von Nernst erweiterte Thermodynamik das Berthelot'sche Prinzip eine energetische Fundierung erhalten hat, erscheint es gerechtfertigt, den Fall $\tau < 1$ als wesentlich durch energetische Momente geregelt hinzustellen.

3. Als dritter Unterfall wäre noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß die einzelnen Komplexbildungswärmen von verschiedenem Vorzeichen sind, $\sum \sigma Q$ also klein und von Null nicht viel verschieden ist. Dieser Fall bedingt langsame Reaktionen mit kleinen Koeffizienten¹ und geringen Wärmetönungen der Bruttogleichung. Diese Möglichkeit ist von geringer Wahrscheinlichkeit und untergeordneter Bedeutung. Nachdem Reaktionen mit positiver Tönung die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben, wird $\sum \sigma Q$ wahrscheinlich viel größer als Null sein, dann fällt aber dieser Unterfall wesentlich unter dem ersten Unterfall $\sum \sigma Q > 0$.

Tiefe Temperaturen. Darunter sollen Temperaturen verstanden werden, bei welchen nur exotherme Reaktionen verlaufen. Strikte trifft dies bekanntlich für den absoluten Nullpunkt und seine unmittelbare Nähe zu, praktisch werden wir aber hierzu alle Temperaturen zählen können, die sehr viel tiefer als Zimmertemperatur liegen.

Bestimmend für die Ausweichung ist neben der Summe $\sum \sigma Q$, welche immer positives Vorzeichen haben muß, die Temperatur. Sie ist umso größer, je größer $\sum \sigma Q$ und je tiefer die Temperatur. Um den ungeheuren Anstieg der Ausweichung $\tau: \tau$ mit fallender Temperatur und zunehmender Komplexwärme darzutun sei dieselbe für $\sum \sigma Q$ gleich + 10, + 100 und + 661 — der höchste Wert der Tabelle auf p. 1223 — und für um 25° fallende Temperaturen berechnet.

¹ Die Umkehrung des Satzes »Rasche Reaktionen haben einen kleinen Koeffizienten« ist im Hinblick auf diese Möglichkeit nicht ohne weiteres zulässig.

Temperatur in Celsiusgraden	Ausweichung $\tau' : \tau$ für		
	$\Sigma \sigma Q = 10$	$\Sigma \sigma Q = 100$	$\Sigma \sigma Q = 661$
+ 25	1·06	1·7	38
\pm 0	1·07	1·9	74
— 25	1·08	2·2	182
— 50	1·10	2·6	607
— 75	1·13	3·4	3250
— 100	1·17	4·9	$3\cdot7 \times 10^4$
— 125	1·24	8·6	$1\cdot5 \times 10^6$
— 150	1·36	21·8	$6\cdot9 \times 10^8$
— 175	1·61	117·0	$4\cdot7 \times 10^{13}$
— 200	2·30	4093·0	$7\cdot4 \times 10^{23}$

Eine durch die Komplexbildungswärme $\Sigma \sigma Q = 661$ bedingte Ausweichung, die bei Zimmertemperatur 38 beträgt, erreicht darnach bei tiefen Temperaturen ganz horrende Werte. Nimmt man noch die Erfahrungstatsache hinzu, wonach die Temperaturkoeffizienten bei tiefen Temperaturen im allgemeinen groß sind,¹ so lehren unsere Überlegungen, daß dieselben untereinander auch sehr verschieden sein müssen. Erwägt man, daß ein großer Wert von $\Sigma \sigma Q$ in der Regel auch einen hohen Wert von $aQ_1 + bQ_2 + \dots$ bedingt, so werden nach Formel II die größten Temperaturkoeffizienten den Reaktionen mit kleinen (positiven) Wärmetönungen eigentümlich sein.

Allgemein werden wir sagen können: Bei tiefen Temperaturen sind die Temperaturkoeffizienten alle unechtgebrochen, sehr groß und untereinander sehr verschieden. Die Geschwindigkeit ist immer eine sehr kleine. Die Temperaturkoeffizienten sind *ceteris paribus* umso größer, je langsamer die Reaktion und je geringer ihre Wärmetönung ist.

Hohe Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur nähert sich der Potenzexponent der Formel (I) dem Werte 0 und damit die Ausweichung dem Werte 1. Praktisch wird $\tau' : \tau$ nicht mehr unterschiedlich sein, wenn $\tau' : \tau$ z. B. 1·01, beziehungsweise 0·99. Die Temperatur, bei welcher diese Aus-

¹ J. Plotnikow, Zeitschr. für phys. Chemie, 53 (1905), 605.

weichung erreicht wird, berechnet sich nach Gleichung I zu

$$T = \sqrt{\pm 50650 \times (\pm \Sigma \sigma Q)}.$$

Für $\Sigma \sigma Q = -100$ (Jodatzerfall) wird $T = 2250$, für $\Sigma \sigma Q = 661$ (Jodatbildung) wird $T = 5787$. Bei einigen tausend Graden absolut, in der Mehrzahl der Fälle sehr viel früher, werden also die Werte der durch die Beziehung I miteinander verknüpften Temperaturkoeffizienten praktisch einander gleich. Es existiert ein bevorzugter Wert, dem beide Koeffizienten mit steigender Temperatur sich nähern. Nach allen bisherigen Erfahrungen kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß dieser bevorzugte Wert gleich Eins ist, und zwar für alle Reaktionen. Die Geschwindigkeit wird von der Temperatur unabhängig.

Wir können daher sagen: Bei hohen Temperaturen ist die Geschwindigkeit aller Reaktionen groß, ihre Temperaturkoeffizienten nähern sich, unabhängig von der Wärmetönung, dem Grenzwerte Eins.

Wie im vorhergehenden gezeigt wurde, wird dieser Grenzwert bei raschen Reaktionen mit großer positiver Wärmetönung schon bei relativ tiefer Temperatur praktisch erreicht.

Was die Reaktionen anlangt, deren Koeffizient bei mittleren Temperaturen echtgebrochen ist, so dürfte sich auch letzterer mit steigender Temperatur schließlich dem Werte Eins nähern, während mit sinkender Temperatur — zufolge Verschiebung des Komplexgleichgewichtes — die Reaktion in eine solche mit unechtgebrochenem Koeffizienten übergeht.¹

Übersehen wir nunmehr den ganzen Wertbereich der Temperaturkoeffizienten, so ergibt sich folgende Sachlage:

¹ So geht z. B. die Reaktion $JO_3' + J' + HSO_4' \rightarrow J_3' + SO_4''$ mit echtgebrochenem Koeffizienten mit abnehmender Temperatur zufolge Verschiebung des Gleichgewichtes $H \cdot + SO_4'' \rightleftharpoons HSO_4' - 50$ im Sinne \leftarrow in die Reaktion $JO_3' + J' + H \cdot \rightarrow J_3'$ mit unechtgebrochenem Koeffizienten über.

1. Hohe, unechtgebrochene Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^2 , 10^3 u. s. w.) sind bei unmeßbar langsamen Reaktionen vorauszusehen.

2. Unmeßbar rasche Reaktionen haben den Temperaturkoeffizienten Eins als Grenzwert.

3. Echtgebrochene, bei Eins gelegene Koeffizienten sind aus energetischen Gründen selten. Die Reaktionen mit echtgebrochenen Koeffizienten verlaufen mehr oder weniger rasch.

4. Echtgebrochene, sehr kleine Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) sind aus energetischen Gründen so gut wie unmöglich.

Hieraus geht indirekt hervor, daß

5. die der Messung leicht zugänglichen Reaktionen in der Regel einen kleinen, unechtgebrochenen Koeffizienten (Größenordnung 10^0 bis 10^1) besitzen.

Das häufige Zutreffen der R. G. T.-Regel ist demnach darauf zurückzuführen, daß es fast immer die bequem meßbaren Reaktionen sind, die den Gegenstand kinetischer Untersuchungen bilden.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß van 't Hoff den wahren Sachverhalt mit der dem großen Forscher eigentümlichen Intuition richtig erkannt hat. Sehr deutlich erhellt dies aus einer nach seinem Tode veröffentlichten¹ Äußerung: »Dieser Quotient (2 bis 3) scheint also charakteristisch für Geschwindigkeiten, die nicht zu groß und nicht zu klein sind; denn, was diesbezüglich gemessen wurde, liegt innerhalb enger Grenzen.« Eine ähnliche Auffassung findet sich auch bei M. Bodenstein,² nach welchem sich die R. G. T. Regel daraus ergibt, daß sich der Vergleich auf jene Temperaturen bezieht, bei welchen die betreffenden Reaktionen meßbar sind, also auf Reaktionen ungefähr gleicher Geschwindigkeit.

¹ Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit. Braunschweig 1912, p. 87.

² Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Leipzig 1899.

Die engen Grenzen der Temperaturkoeffizienten sind nach allem eine Folge des menschlichen Unvermögens, chemische Zeitphänomene messen zu können, welche ihrer Geschwindigkeit nach von sehr viel anderer Größenordnung sind als jene, welche die menschlichen Funktionen und die Lebensdauer des Einzelindividuums befristen.

Zum Schlusse sei noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht, welcher --- wie ich glaube --- alle Beachtung verdient.

Es scheint ein allgemeines Gesetz zu existieren, das zeitlichen Vorgängen gegenüber eine ähnliche Rolle spielt wie das Le Chatelier-van 't Hoff'sche Prinzip gegenüber den Gleichgewichten, nur mit dem Unterschied, daß ersteres nicht so prompt und präzise wirkt wie letzteres, sonst würden explosionsartige Vorgänge eben unmöglich sein.

Dieses allgemeine Gesetz regelt den Verlauf zeitlicher Vorgänge nach der Seite kleinerer Geschwindigkeitswerte — in populärer Sprache — es sorgt dafür, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist bekanntlich unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen eine zweifache Funktion: eine Konzentrationsfunktion und eine Temperaturfunktion. Beide Funktionen werden durch die Geschwindigkeit geregelt.

Mit Erhöhung der Geschwindigkeit (z. B. durch Erhöhung der Konzentrationen oder der Temperatur) schiebt sich eine metastabile, reaktionsträge Zwischenstufe ein und von da ab verläuft die Reaktion nach einem anderen Zeitgesetze, und zwar gebremst zu Ende.¹ Je rascher eine Reaktion ist, d. h. je größer ihr Geschwindigkeitskoeffizient, umso näher liegt auch im allgemeinen ihr Temperaturkoeffizient der Eins. Es kann also bei großer Geschwindigkeit die Änderung der Temperatur keine oder nur eine geringe Steigerung der Geschwindigkeit herbeiführen. Beide Erscheinungen regeln den unter verschiedenen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen statthabenden iso-

¹ Vgl. »Reguliergesetz« in Mitteilung 5.

thermen Verlauf einer Reaktion und setzen der Geschwindigkeit desselben eine obere Grenze.

Eine weitere Regelung der Geschwindigkeit tritt hinzu, wenn die Reaktion adiabatisch verläuft. Sie wird bedingt durch die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wärmetönung. Bei großer Geschwindigkeit ist der Temperaturkoeffizient gleich Eins, der adiabatische Verlauf vermag also keine Steigerung der Geschwindigkeit mehr herbeizuführen. Bei geringer Geschwindigkeit ist der Temperaturkoeffizient im allgemeinen umso näher der Eins, je größer die Wärmeentwicklung ist. Die unter starker Selbsterhitzung verlaufenden Reaktionen erfahren zufolge ihres kleinen Temperaturkoeffizienten eine relativ nur geringe Steigerung ihrer Geschwindigkeit. Am promptesten wirkt die Geschwindigkeitsregulierung bei den bei mittleren Temperaturen vor sich gehenden stark exothermen und stark endothermen Reaktionen. Erstere besitzen einen echt gebrochenen Koeffizienten, erfahren also durch Selbsterhitzung eine Hemmung ihres Verlaufes. Letzteren ist ein hoher unecht gebrochener Temperaturkoeffizient eigentümlich, sie verzögern sich außerordentlich durch Selbstabkühlung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient $k_{t+10} : k_t$ einer Reaktion notwendig eine Veränderung erfahren muß, wenn die am Zeitgesetze beteiligten Stoffe in Komplexformen übergeführt werden. Die Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten τ der ursprünglichen Reaktion und dem Koeffizienten τ' des zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Vorganges ist durch die Formel geregelt

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)}(mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots)} \quad (I),$$

worin die indizierten Q und q die Wärmetönungen der Komplexbildungsreaktionen und die Summe $(m+n+\dots+x+y+\dots)$ die Reaktionsordnung bedeuten.

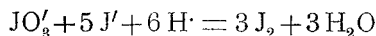
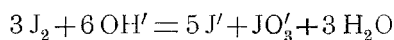
Mit der Veränderung des Temperaturkoeffizienten geht eine Veränderung der Wärmetönung der Bruttoreaktion Hand

in Hand. War Q die Wärmetönung der ursprünglichen Reaktion, so ist die Wärmetönung U der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion

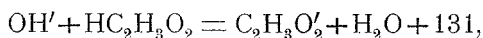
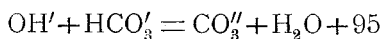
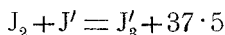
$$U = Q - (aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots), \quad (\text{II})$$

wo a, b, c, \dots die Molekülkoeffizienten der Stoffe der Brutto-gleichung sind.

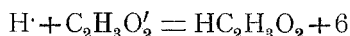
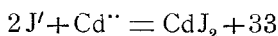
Die Formel (I) läßt bei Reaktionen hoher Ordnung eine große Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten voraussehen. Sie wurde an zwei Reaktionen hoher Ordnung experimentell überprüft, und zwar wurden die beiden reziproken Reaktionen



des Gleichgewichtes $3 \text{J}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5 \text{J}' + \text{JO}'_3 + 6 \text{H}'$ gewählt. Die an den Zeitgleichungen der beiden Reaktionen beteiligten Stoffe J_2 und OH' , beziehungsweise J' und H' wurden nach folgenden Gleichgewichtsreaktionen



beziehungsweise



in Komplexformen übergeführt. Die beobachteten Temperaturkoeffizienten und die nach Formel (I) berechneten ergaben hinreichende Übereinstimmung. Bei dieser Gelegenheit wurden die Grenzen der bisher gemessenen Temperaturkoeffizienten (1 und 7) außerordentlich erweitert, indem als höchster Temperaturkoeffizient zirka 100, als niedrigster zirka 0·8 experimentell beobachtet wurde. Mit dem Temperaturkoeffizienten 0·8 wurde zum ersten Male eine ein-

fache chemische Reaktion gemessen, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur deutlich und sicher abnimmt.

Die Diskussion der experimentell verifizierten Formeln (I) und (II) läßt bezüglich der Größenordnung der Temperaturkoeffizienten folgende Schlüsse zu: Unmeßbar rasche Reaktionen haben den Koeffizienten Eins. Der Temperaturkoeffizient einer Reaktion ist im allgemeinen umso größer, je geringer die Geschwindigkeit und je weniger exotherm die betreffende Reaktion ist.

Bei den leicht zugänglichen mittleren Temperaturen sind hohe Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^2 , 10^3 usw.) bei äußerst langsamen, stark endothermen Reaktionen, bei Eins gelegene Koeffizienten bei äußerst raschen, stark exothermen Reaktionen und echtgebrochene Koeffizienten bei mittelaschen Reaktionen mit extrem hohen positiven Wärmetönungen vorauszusehen. Die relative Seltenheit echtgebrochener Temperaturkoeffizienten und die wahrscheinliche Nichtexistenz äußerst kleiner Koeffizienten (Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} usw.) steht mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelot'schen Prinzips bei mittleren Temperaturen im Zusammenhang.

Die sogenannte »R. G. T. Regel« ist ein Ausfluß obiger Gesetzmäßigkeiten. Sie gilt für leicht meßbare Reaktionen, also für Reaktionen von ungefähr gleicher Geschwindigkeit.

Schließlich wurde gezeigt, daß die zwischen den Temperaturkoeffizienten einerseits und den Geschwindigkeiten und Wärmetönungen andererseits bestehenden Beziehungen den isothermen und adiabatischen Verlauf der Reaktionen nach der Seite kleinerer Geschwindigkeitswerte regulieren müssen.
