

Kinetik der Jodat-Nitritreaktion

von

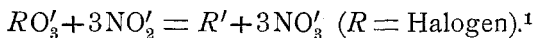
Albin Kurtenacker.

Aus dem Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie
der Deutschen technischen Hochschule in Brünn.

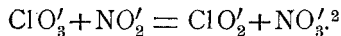
(Mit 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1913.)

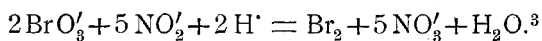
Wie bekannt, werden Chlorsäure und Bromsäure durch salpetrige Säure leicht reduziert. Je nachdem man zur Reaktion einen Überschuß an Halogensauerstoffsäure oder an salpetriger Säure verwendet, werden verschiedene Reaktionsprodukte erhalten. Durch überschüssiges Nitrition wird sowohl Chlor- wie Bromsäure bis zu der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure reduziert nach:



Wenn hingegen das Halogenation im Überschuß angewendet wird, so wird Chlorsäure nur bis zu chloriger Säure reduziert:



Bromsäure hingegen ergibt freies Brom nach:



¹ Siehe H. Toussaint, *Ann.*, 137 (1866), 114; Millon, *Journ. Pharm.*, 29, 179; M. Scholtz, *C.*, 1905, II, 570; B. Grützner, *Arch. Pharm.*, 235 (1897), 24.

² H. Toussaint, l. c.

³ Feit und Kubierschky, *Chem. Ztg.*, 15 (1891), 351; A. Schwicker, *Chem. Ztg.*, 15 (1891), 845.

Bezüglich der Reduktion von Jodsäure durch salpetrige Säure finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Während nach einigen Autoren¹ überhaupt keine Reaktion stattfindet, geben andere² an, daß Jodsäure wohl reduziert wird, jedoch nur unter bestimmten Bedingungen und nicht quantitativ. Die Differenz in den Angaben kann nur dadurch erklärt werden, daß die Versuche unter ganz verschiedenen Bedingungen und meist oberflächlich ausgeführt wurden.

Eigene Versuche überzeugten mich bald, daß Jodsäure durch überschüssige salpetrige Säure völlig quantitativ reduziert wird; in etwas konzentrierter Lösung scheidet sich hierbei Jod in festem Zustande ab. Außerdem konnte festgestellt werden, daß die Reaktion einen ungewöhnlichen Verlauf nimmt, der eine kinetische Untersuchung aussichtsreich erscheinen ließ.

Versuchsordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumjodat und Kaliumnitrit ausgeführt; zum Ansäuern wurde Schwefelsäure verwendet.

Die Konzentrationsverhältnisse wurden so gewählt, daß sowohl Nitrit wie Säure stets in großem Überschuß gegenüber dem Jodat vorhanden waren.

Die maximal anwendbare Menge Kaliumjodat war dadurch bestimmt, daß während des Reaktionsverlaufes die Ausscheidung von festem Jod vermieden werden mußte.

Bezüglich der Versuchsordnung mußte besonders auf die leichte Zersetzlichkeit der freien salpetrigen Säure und die dadurch bedingte Abnahme ihres Wirkungswertes Rücksicht genommen werden. Die Abnahme des Wirkungswertes ist verhältnismäßig am raschesten und unregelmäßigsten knapp nach Herstellung der Lösung. Die weitere Zersetzung erfolgt ziemlich gleichmäßig und läßt sich leicht zeitlich verfolgen und in Rechnung setzen. Um die erste Periode der Zersetzung aus-

¹ M. Scholtz, C., 1905, II, 570; A. Schwicker, l. c.

² Feit und Kubierschky, l. c.; Millon, l. c.; D. Vitali, C., 1910, I, 1105.

zuschalten, wurde bei allen Versuchen nach Freisetzung der salpetrigen Säure durch Schwefelsäure eine gewisse Zeit, nämlich genau eine halbe Stunde verstreichen lassen, bevor die Reaktion durch Zusatz von Jodat eingeleitet wurde.

Sämtliche Versuche wurden im Thermostaten bei einer Temperatur von $21 \cdot 0^\circ \text{C}$. ausgeführt.

Das Reaktionsvolumen betrug stets 500 cm^3 .

Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes geschah in Proben von je 25 cm^3 durch die Bestimmung des jeweiligen Jodatgehaltes auf jodometrischem Wege. Hierbei war auf die gleichzeitige Gegenwart von Nitrit, Jod und, wie später gezeigt wird, auf Hypojodit Rücksicht zu nehmen. Nach zahlreichen Versuchen erwies sich das folgende Verfahren als am geeignetsten: Die Probe wurde mit überschüssiger Harnstofflösung versetzt und so lange gekocht, bis sich das Jod verflüchtigt hatte. Durch den Zusatz der Harnstofflösung wird die Reaktion zwischen Jodat und Nitrit sofort zum Stillstand gebracht, da die salpetrige Säure zersetzt wird nach: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 = 4\text{N} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ebenso wird die unterjodige Säure unter Stickstoffentwicklung reduziert.¹ Nachdem das Jod durch Kochen entfernt war, wurde abgekühlt, mit Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

Diese Methode ergab durchaus einwandfreie Resultate.

Es erübrigt noch, an dieser Stelle die Resultate der Versuche anzugeben, durch die die zeitliche Abnahme des Wirkungswertes der salpetrigen Säure bestimmt wurde. Es wurden wie bei den übrigen Versuchen Lösungen von Kaliumnitrit und Schwefelsäure zu einem Gesamtvolumen von 500 cm^3 gemischt und nach halbstündigem Stehen im Thermostaten die erste Probe von 25 cm^3 entnommen. Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgte durch Zusatz eines Überschusses an $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung, Erhitzen und Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ - $(\text{COOH})_2$ -Lösung. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte aus mehreren

¹ A. Schwicker, Chem. Ztg., 15 (1891), 630.

Bestimmungen für eine Anfangskonzentration von $0\cdot04429$ g-Molen KNO_2 und $0\cdot1982$ g-Äquivalenten $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ pro Liter angegeben. In der Tabelle sind unter t die Zeiten in Minuten angegeben, wobei die Zeit der ersten Probeentnahme als Ausgangspunkt für die Zählung gewählt wurde. In der zweiten Rubrik sind die HNO_2 -Konzentrationen in Gramm-Molen pro Liter enthalten. In Fig. 1 ist die Änderung der Konzentration mit der Zeit graphisch dargestellt. Die Konzentrationsabnahme erfolgt, wie ersichtlich, nahezu nach einer geraden Linie.

Tabelle 1.

t	HNO_2
0	0·04211
30	0·04007
60	0·03825
90	0·03650
120	0·03475
150	0·03300
180	0·03130
210	0·02960

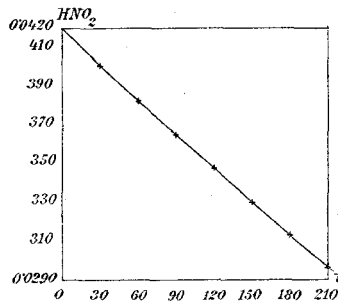


Fig. 1.

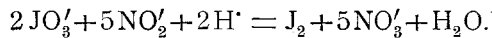
Bei den Versuchen über den Reaktionsverlauf der Jodat-Nitritreaktion wurden die Werte für die Konzentration der salpetrigen Säure zu bestimmten Zeiten aus dieser Kurve entnommen.

Der Verlauf der Zersetzung der salpetrigen Säure wurde auch für andere Anfangskonzentrationen, die bei den späteren Versuchen verwendet wurden, bestimmt; die verhältnismäßige Konzentrationsabnahme stimmte jedoch mit der angegebenen innerhalb der Fehlergrenzen überein, weshalb auf die Wiedergabe der Resultate verzichtet werden kann.

Kinetik der Reaktion.

Oben wurde erwähnt, daß bei der Wechselwirkung von Nitrit und Jodat das letztere zu Jod reduziert wird, das sich in einigermaßen konzentrierten Lösungen in festem Zustand

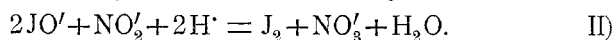
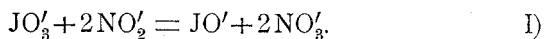
abscheidet. Die dem Vorgang entsprechende Reaktionsgleichung lautet in Analogie zur Bromat-Nitritreaktion:



Nach dieser Gleichung wäre die Reaktion neunter Ordnung. Aus dem Umstande, daß Reaktionen von so hoher Ordnung sehr unwahrscheinlich sind, kann schon geschlossen werden, daß das Jodat nicht unmittelbar bis zu Jod reduziert wird, sondern daß sich im Verlaufe der Reaktion zunächst niedrigere Jodsäuren bilden, die stufenweise zu Jod weiterreduziert werden. Eines dieser Zwischenprodukte läßt sich direkt, wie folgt, nachweisen: Bei der Einwirkung von Nitrit auf Jodat bildet sich eine braune Lösung, der wohl durch Ausschütteln mit Chloroform Jod entzogen werden kann, die aber mit Stärke keine Jodreaktion gibt. Die Jodreaktion tritt erst auf, wenn man die Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisiert oder eine Spur Kaliumjodid oder Natriumthiosulfat zusetzt. Die Lösung riecht besonders beim Erwärmen ausgesprochen nach Jodoform. Diese Reaktionen sind charakteristisch für unterjodige Säure¹ oder nach neueren Ansichten für untertrijodige Säure, HJ_3O .²

Erst im weiteren Verlauf der Reaktion, wenn schon ein großer Teil des Jodats zersetzt ist, läßt sich in der Lösung mittels Stärke direkt freies Jod nachweisen.

Dementsprechend zerfällt die Jodat-Nitritreaktion in zwei Folgereaktionen, die durch das folgende, im Laufe der Arbeit zu begründende Schema dargestellt werden können:



In diesem Schema wurde die Bildung von untertrijodiger Säure nicht berücksichtigt. Durch die Annahme ihrer Bildung wird übrigens an dem Gesamtbild der Reaktion nichts geändert, da sie sich nach den bisherigen Untersuchungen in den meisten

¹ Siehe A. Skrabal, Chem. Ztg., 29 (1905), 550, wo auch die ältere Literatur zusammengestellt ist.

² A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Ztg., 33 (1909), 1193.

Beziehungen genau so wie unterjodige Säure verhält und sich von dieser nur durch größere Beständigkeit unterscheidet.

Bei den Versuchen zur Untersuchung der Kinetik der Jodat-Nitritreaktion wurde der Reaktionsverlauf, wie im vorigen Kapitel angegeben, durch Bestimmung der jeweiligen Jodatkonzentration verfolgt. Diese Versuche können offenbar bloß über die Kinetik der Teilreaktion I Aufschluß geben. Um auch die Kinetik der Reaktion II untersuchen zu können, müßte gleichzeitig die Konzentrationsänderung der unterjodigen Säure oder des Jods bestimmt werden, was jedoch in dem kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemisch mit den bekannten analytischen Methoden undurchführbar ist.

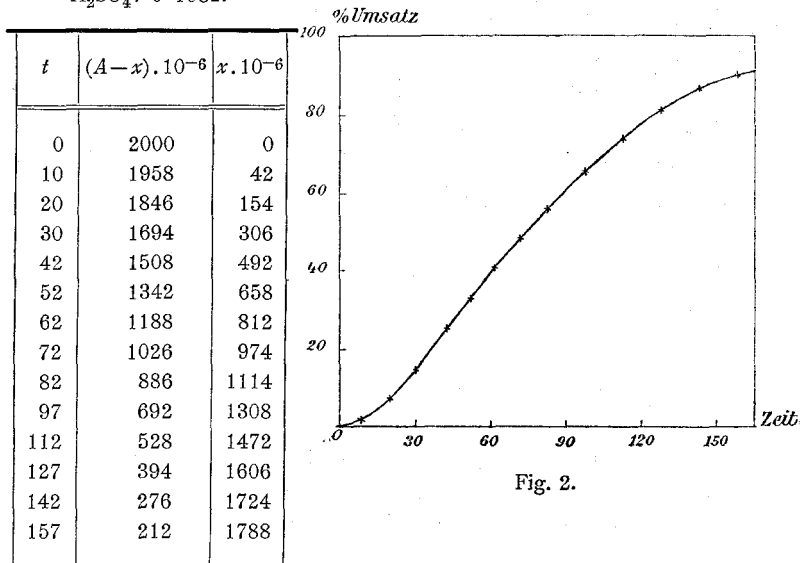
Inwiefern die Unmöglichkeit, die Konzentrationsänderung der unterjodigen Säure zu bestimmen, auch die Untersuchung der Kinetik der Reaktion I beeinflußt, soll nachstehend an einer Versuchsreihe gezeigt werden, deren Resultate in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Was die Bezeichnungen in der Tabelle betrifft, so ist unter t die Zeit in Minuten eingetragen, vom Zeitpunkt der ersten Probeentnahme ab gezählt. Mit $A-x$ ist die zur Zeit t analytisch gefundene Menge Jodat, mit x die umgesetzte Menge Jodat bezeichnet, beide in Grammäquivalenten pro Liter berechnet. Am Kopfe der Tabelle sind die Anfangskonzentrationen der verwendeten Reagenzien in Grammäquivalenten pro Liter angegeben, wobei hier wie in allen folgenden Tabellen einander äquivalent gesetzt wurden:



Zur deutlicheren Veranschaulichung des Reaktionsverlaufes sind die Versuchsergebnisse in Fig. 2 graphisch dargestellt. Hierbei wurden als Abszissen die Zeiten aufgetragen und als Ordinaten die umgesetzten Jodatmengen in Prozenten der Gesamtmenge.

Wie aus dem Verlauf der Kurve hervorgeht, setzt die Reaktion mit anfangs geringer Geschwindigkeit ein, die rasch bis zu einem Maximum ansteigt, um schließlich allmählich gegen Null abzunehmen. Die Kurve weist dementsprechend einen deutlich ausgeprägten Wendepunkt auf. Ein derartiger Reaktionsverlauf ist für eine Reaktion, die durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigt wird, charakteristisch.

Tabelle 2.

KJO₃: 0·00200.KNO₂: 0·01772.H₂SO₄: 0·1982.

Durch weiter unten mitzuteilende Versuche wird gezeigt werden, daß der die Reaktion katalytisch beschleunigende Körper die unterjodige Säure ist, von deren jeweiliger Konzentration demnach die Reaktionsgeschwindigkeit abhängen wird. Nach dem p. 412 Gesagten ist es nun nicht möglich, die Konzentration der unterjodigen Säure in dem Reaktionsgemisch analytisch zu bestimmen, ebenso kann auch aus der Bestimmung der jeweiligen Jodatkonzentration allein kein Schluß auf die gerade vorhandene Hypojoditmenge gezogen werden, da ein Teil des aus dem Jodat gebildeten Hypojodits sofort nach der langsam verlaufenden Reaktion II zersetzt wird. In Ermanglung einer Methode, um die Hypojoditkonzentration genauer bestimmen zu können, wurde der Reaktionsverlauf durch eine Gleichung darzustellen versucht, in der unter Vernachlässigung der Zersetzung der unterjodigen Säure die jeweilige Katalysatorkonzentration der umgesetzten Jodatmenge gleichgesetzt wurde. Die nach dieser Gleichung berechneten Reaktionskoeffizienten können natürlich nicht vollständige Konstanz aufweisen, sie

müssen vielmehr je nach der Geschwindigkeit der Reaktion II größere oder geringere Abweichungen zeigen. Trotz der hierdurch bedingten Ungenauigkeit leistete die Gleichung insofern gute Dienste, als sie gestattete, die Ergebnisse der unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuche miteinander zu vergleichen und danach Schlüsse in bezug auf den Mechanismus der Reaktion zu ziehen.

Die Gleichung wurde an der Hand der Resultate des Versuches 2, wie folgt, abgeleitet:

Die allgemeine Form der Geschwindigkeitsgleichung für durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigte Reaktionen ist:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2 f(x))(A-x)^m (B-x)^n \dots^1$$

In dieser Gleichung bedeutet K_1 die Konstante der Reaktion, wenn sie ohne Gegenwart des Katalysators verlaufen würde, K_2 die Konstante der katalytischen Beschleunigung, $(A-x)$, $(B-x) \dots$ die jeweiligen Konzentrationen der reagierenden Stoffe, x die Konzentration des katalytisch wirksamen Reaktionsproduktes, $f(x)$ eine Funktion dieser Konzentration, nach der die katalytische Wirksamkeit erfolgt, $m, n \dots$ endlich die Potenzexponenten, mit denen die einzelnen Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Auf die hier zu untersuchende Reaktion bezogen, haben wir an reagierenden Stoffen $(\text{JO}_3)'$ -, $(\text{NO}_2)'$ - und H' -Ionen.

Von diesen sind nur jene in der Geschwindigkeitsgleichung zu berücksichtigen, deren Konzentration sich während der Reaktion erheblich ändert. Nach den im vorigen Kapitel angegebenen Versuchsbedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie von der Jodatkonzentration beeinflusst, da diese während der Reaktion bis fast auf Null sinkt. Die Säurekonzentration betrug bei allen Versuchen fast das Hundertfache der Jodatkonzentration, ihre Änderung während des Reaktionsverlaufes kann also vollständig vernachlässigt werden. Nitrit wurde wohl auch in erheblichem Überschuß angewendet, seine

¹ Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2, p. 265 ff.

Konzentration nimmt aber nach dem auf p. 410 Gesagten durch Zersetzung so stark ab, daß sein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zum Ausdruck kommen muß.

Um die Gleichung aufstellen zu können, müssen noch die Exponenten $m, n \dots$ bekannt sein. Nach unten anzugebenden Versuchen ist die Reaktion in bezug auf Nitrit und auf Jodat erster Ordnung, die Exponenten sind also gleich 1.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet also:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2 f(x))(A-x)(B-x),$$

wenn mit A die Anfangskonzentration der Jodationen, mit B die nach Tabelle 1 veränderliche Konzentration der Nitritionen bezeichnet wird.

Die Funktion $f(x)$ wurde empirisch festgestellt. Es wurde gefunden, daß die Reaktionskoeffizienten am besten übereinstimmen, wenn man die Wurzelfunktion von x in die Gleichung einsetzt. Die Gleichung lautet demnach:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2 \sqrt{x})(A-x)(B-x).$$

Zur exakten Berechnung der Reaktionskoeffizienten müßte die Gleichung integriert werden. Die Integration kann in diesem Falle jedoch nicht durchgeführt werden, da B für sich eine Funktion der Zeit ist, die nur experimentell festgestellt wurde, deren mathematischer Ausdruck daher unbekannt ist.

Die Gleichung wurde infolgedessen in der obigen Form verwendet, indem statt der Differentiale Differenzen eingesetzt wurden und statt der veränderlichen Konzentrationen Mittelwerte derselben zwischen der Zeit 0 und t . Die Gleichung geht dadurch über in:

$$\frac{x}{t} = (K_1 + K_2 \sqrt{x_m})(A-x)_m (B-x)_m \dots, \quad \text{I)}$$

worin mit $x_m, (A-x)_m \dots$ die Mittelwerte der Konzentrationen bezeichnet sind.

In Tabelle 3 sind die Koeffizienten K_1 und K_2 berechnet. Die Berechnung mußte, da zwei Unbekannte vorhanden sind,

Tabelle 3.

KJ₂O₈: 0·002.KNO₃: 0·01772.H₂SO₄: 0·1982.

<i>t</i>	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$B \cdot 10^{-5}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$x_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K_1	K_2	K	K'
0	2000	0	1685	1685	—	—	—	—	—	—	—
10	1958	42	1657	1653	1979	21	1669	—	—	(27·8)	60·6, 102
20	1846	154	1630	1615	1928	77	1650	7·2, 10 ⁻³	26·2	27·0	37·9
30	1694	306	1603	1572	1847	153	1629	(2·6)	(27·2)	27·4	25·1
42	1508	492	1573	1524	1754	246	1605	7·2	26·2	26·6	16·9
52	1342	658	1549	1483	1671	329	1584	8·5	25·9	26·3	14·5
62	1188	812	1525	1444	1594	406	1565	9·9	25·6	26·1	12·9
72	1026	974	1501	1404	1513	487	1545	9·0	25·8	26·2	11·9
82	886	1114	1477	1366	1443	557	1526	9·9	25·6	26·1	11·1
97	692	1308	1443	1312	1346	654	1499	9·0	25·8	26·1	10·2
112	528	1472	1407	1260	1264	736	1473	9·4	25·7	26·0	9·6
127	394	1606	1373	1212	1197	803	1449	11·3	25·3	25·7	9·1
142	276	1724	1337	1165	1138	862	1425	12·2	25·1	25·5	8·7
157	212	1788	1303	1124	1106	894	1405	(17·7)	(23·9)	(24·5)	3·2
					Mittel...			9·4, 10 ⁻³	25·7	26·3	—

aus je zwei Gleichungen erfolgen; dies wurde so durchgeführt, daß stets die Gleichung für $t = 10$ Minuten mit jeder folgenden verglichen wurde.

Die Koeffizienten K_2 stimmen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, untereinander befriedigend überein. Die K_1 -Werte hingegen zeigen ziemlich beträchtliche Abweichungen, die sich aber ohne weiteres dadurch erklären lassen, daß die K_2 -Werte im Mittel ungefähr 2700mal größer sind als die K_1 -Werte, die Fehler in der Berechnung also bei den letzteren bedeutend stärker zum Ausdruck kommen müssen.

Die Größe der Koeffizienten der katalytischen Beschleunigung gegenüber denen der unbeschleunigten Reaktion gestattet eine wesentliche Vereinfachung in der Berechnung anzubringen, indem man ohne merkbare Einbuße an Genauigkeit die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Reaktion vernachlässigen kann. Die Gleichung erhält demnach die Form:

$$\frac{dx}{dt} = K \sqrt{x}(A-x)(B-x),$$

respektive in Mittelwerten:

$$\frac{x}{t} = K \sqrt{x_m}(A-x)_m(B-x)_m. \quad \text{II)}$$

Daß der durch die Vernachlässigung verursachte Fehler unbedeutend ist, zeigt die Tabelle 3. Die K -Werte weichen von den nach Gleichung I) berechneten K_2 -Werten nur um einige Zehnteinheiten ab.¹

Die Gleichung II) wurde zur Darstellung der Ergebnisse aller Versuche benutzt. Um aus den mit Hilfe der Gleichung berechneten Koeffizienten Schlüsse in bezug auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu können, muß man berücksichtigen, daß

¹ Zum Vergleich sind in der Tabelle unter K' die Reaktionskoeffizienten berechnet, welche man unter Anwendung der Gleichung

$$\frac{x}{t} = K' x_m (A-x)_m (B-x)_m$$

erhält, in der also statt einer Funktion von x x selbst als Faktor eingesetzt ist. Die Werte der Koeffizienten nehmen, wie ersichtlich, sehr stark ab.

die Gleichung, wie oben bemerkt, unter Vernachlässigung der während der Reaktion stattfindenden Zersetzung des Hypojodits abgeleitet wurde. Bei Abänderung der Versuchsbedingungen können die Reaktionskoeffizienten ihre Konstanz demnach nur dann beibehalten, wenn sich die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion in gleichem Verhältnis ändert wie die der Folge-reaktion II (p. 411). Nimmt aber z. B. die Geschwindigkeit der Hypojoditzersetzung stärker zu als die der gemessenen Reaktion, so müssen die Reaktionskoeffizienten einen abnehmenden Gang erhalten, der um so stärker ausgeprägt sein muß, je mehr die zweite Reaktion im Verhältnis zur ersten beschleunigt wurde. Umgekehrt kann man aus dem Gang der Reaktionskoeffizienten einen Rückschluß auf das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Reaktionen ziehen.

Versuchsergebnisse.

Einfluß der Jodatkonzentration.

Zur Ermittlung des Einflusses der Jodatkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche angestellt, bei denen unter sonst gleichen Umständen die Anfangskonzentration des Jodats geändert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 4 bis 9 zusammengestellt. Die Versuche beziehen sich auf drei verschiedene Jodatkonzentrationen. Um ein Bild von der Genauigkeit der angewendeten Methode zu geben, sind hier zu jedem Versuch auch die Resultate eines Parallelversuches angegeben. Wie ersichtlich, stimmen die Mittelwerte der Konstanten der Versuche mit gleicher Anfangskonzentration untereinander sehr gut überein. Es sei bemerkt, daß auch zu den meisten unten anzugebenden Versuchen übereinstimmende Parallelversuche gehören, deren Resultate jedoch nicht mitgeteilt werden sollen.

Aus den tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen, besonders aber aus der graphischen Darstellung derselben in Fig. 3 läßt sich die Ordnung der Reaktion in bezug auf das Jodat ersehen. Der Verlauf der drei Kurven ergibt nämlich, daß die Zeit, die zur Erreichung eines bestimmten Reaktionsumsatzes notwendig ist, nur in geringem Maße von

Tabelle 4.

 KJO_3 : 0·001. KNO_2 : 0·01772. H_2SO_4 : 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-6}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-6}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	974	26	1640	987	3·606	1663	(29·3)
30	908	92	1594	954	6·782	1640	(28·9)
45	795	205	1545	897·5	10·13	1615	31·1
60	678	322	1498	839	12·69	1592	31·7
75	561	439	1450	780·5	14·81	1568	32·3
90	453	547	1405	726·5	16·54	1545	32·8
105	359	641	1360	679·5	17·90	1523	33·0
125	259	741	1304	629·5	19·25	1495	32·7
145	179	821	1249	589·5	20·26	1467	32·3
165	124	876	1197	562	20·93	1441	31·3
185	84	916	1148	542	21·40	1417	(29·4)
						Mittel...	32·1

Tabelle 5.

 KJO_3 : 0·001. KNO_2 : 0·01772. H_2SO_4 : 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-6}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-6}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	976	24	1641	988	3·464	1663	(28·1)
31	897	103	1591	948·5	7·176	1638	(29·8)
45	792	208	1545	896	10·20	1615	31·3
60	676	324	1498	838	12·73	1592	31·9
75	558	442	1450	779	14·87	1568	32·5
90	453	547	1405	726·5	16·54	1545	32·8
105	363	637	1360	681·5	17·84	1523	32·8
125	261	739	1304	630·5	19·23	1495	32·6
147	179	821	1244	589·5	20·26	1465	31·9
182	92	908	1156	546	21·31	1421	(30·2)
						Mittel...	32·2

Tabelle 6.

KJO₂: 0·0015.KNO₂: 0·01772.H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1500	0	1685	—	—	—	—
12	1469	31·4	1648	1484	3·963	1667	(26·7)
25	1362	138	1603	1431	8·307	1644	28·3
37	1227	237	1558	1364	11·69	1622	28·6
50	1065	435	1510	1283	14·75	1598	28·8
63	907·5	592·5	1464	1204	17·22	1572	28·9
75	772·5	727·5	1421	1136	19·07	1553	28·8
84	679·5	820·5	1391	1090	20·26	1538	28·8
98	534	966	1344	1017	21·98	1515	29·1
115	402	1098	1291	951	23·43	1488	28·8
135	277·5	1222·5	1232	888·8	24·73	1459	28·3
155	182·5	1318·5	1176	841·3	25·68	1431	(27·5)
Mittel...							28·7

Tabelle 7.

KJO₃: 0·0015.KNO₂: 0·01772.H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1500	0	1685	—	—	—	—
12	1473	27	1648	1487	3·675	1667	(24·7)
25	1366	133·5	1604	1433	8·174	1645	27·7
37	1225	274·5	1558	1363	11·71	1622	28·6
50	1062	438	1510	1281	14·80	1598	28·9
63	903	597	1463	1202	17·28	1574	29·0
77	751·5	748·5	1414	1126	19·35	1550	28·8
90	612	888	1371	1056	21·07	1528	29·0
105	475·5	1024·5	1322	987·7	22·63	1504	29·0
120	361·5	1138·5	1276	930·7	23·86	1481	28·9
135	268·5	1231·5	1231	884·2	24·82	1458	28·5
155	171	1329	1175	835·5	25·78	1430	27·8
185	96	1404	1100	798	26·50	1393	(25·8)
Mittel...							28·6

Tabelle 8.

KJO₃: 0·002. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	2000	0	1685	—	—	—	—
10	1958	42	1653	1979	4·582	1669	(27·8)
20	1846	154	1615	1923	8·775	1650	27·0
30	1694	306	1572	1847	12·37	1629	27·4
42	1508	492	1524	1754	15·69	1605	26·6
52	1342	658	1483	1671	18·13	1584	26·3
62	1188	812	1444	1594	20·15	1565	26·1
72	1026	974	1404	1513	22·07	1545	26·2
82	886	1114	1366	1443	23·60	1526	26·1
97	692	1308	1312	1346	25·58	1499	26·1
112	528	1472	1260	1264	27·13	1473	26·0
127	394	1606	1212	1197	28·34	1449	25·7
142	276	1724	1165	1138	29·36	1425	25·5
157	212	1788	1124	1106	29·90	1405	(24·5)
Mittel...							26·3

Tabelle 9.

KJO₃: 0·002. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	2000	0	1635	—	—	—	—
10	1964	36	1633	1982	4·243	1669	25·6
22	1822	178	1607	1911	9·434	1646	27·3
34	1632	368	1556	1816	13·56	1621	27·1
46	1436	564	1506	1718	16·79	1596	26·6
58	1240	760	1459	1620	19·49	1572	26·4
74	996	1004	1396	1498	22·41	1541	26·2
89	784	1216	1340	1392	24·66	1513	26·3
112	522	1478	1259	1261	27·18	1472	26·2
142	278	1722	1166	1139	29·34	1426	25·4
172	128	1872	1083	1064	30·60	1384	(24·2)
Mittel...							26·4

der Anfangskonzentration an Jodat abhängt. Dies ist nur möglich, wenn die Reaktion in bezug auf Jodat erster Ordnung ist. Wäre die Reaktion zweiter oder höherer Ordnung, so müßte mit der Erhöhung der Jodatkonzentration eine ungleich größere Beschleunigung der Reaktion eintreten.

Daß die zum gleichen Bruchteil des Reaktionsumsatzes gehörigen Zeiten nicht vollständig unabhängig von der Anfangs-

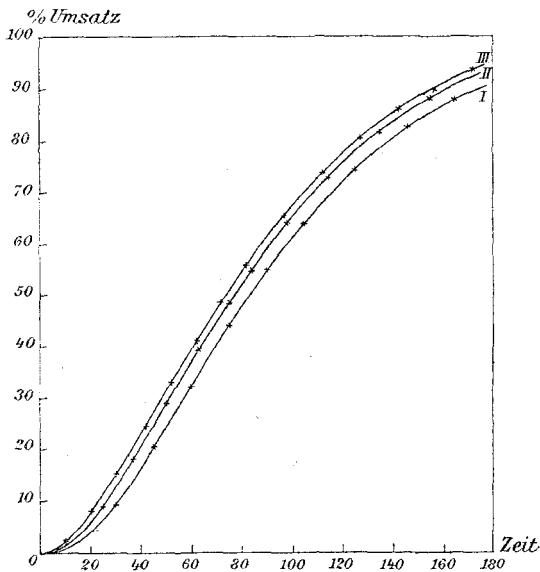


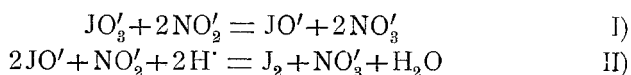
Fig. 3.

I... $0\cdot001$ KJO_3 . II... $0\cdot0015$ KJO_3 . III... $0\cdot002$ KJO_3 .

konzentration sind, wie es bei einer Reaktion erster Ordnung der Fall ist, hängt damit zusammen, daß die Reaktion durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigt wird. Wird bei einer Reaktion dieser Art die Anfangskonzentration des reagierenden Körpers um einen bestimmten Betrag erhöht, so wird während der Reaktion um ebensoviel mehr von dem Katalysator gebildet; die Reaktionsgeschwindigkeit muß also außer um den normalen Betrag noch um einen der Wirksamkeit des Katalysators entsprechenden Betrag erhöht werden. Der numerische Wert dieser Beschleunigung ergibt sich aus der Geschwindigkeitsgleichung.

Im vorliegenden Falle stimmen allerdings die Versuchsergebnisse mit den Forderungen der Geschwindigkeitsgleichung nicht völlig überein, was daraus hervorgeht, daß die Mittelwerte der Konstanten mit Erhöhung der Jodatkonzentration nicht unbedeutend abnehmen.

Aus der Differenz in den Werten der Reaktionskoeffizienten muß nach dem im vorigen Kapitel Gesagten der Schluß gezogen werden, daß mit der Erhöhung der Jodatkonzentration die Geschwindigkeit der Hypojoditzersetzung verhältnismäßig rascher zunimmt als die der gemessenen Reaktion. Legen wir dem Reaktionsverlauf das p. 411 angegebene Schema



zugrunde, so gibt dies eine gute Erklärung für die relative Abnahme der Hypojoditkonzentration bei Erhöhung der Jodatkonzentration. Nach der Form der Gleichung II) muß die Geschwindigkeit dieser Reaktion proportional dem Quadrate der Hypojoditkonzentration sein. Steigt demnach die nach I) gebildete Menge der unterjodigen Säure z. B. im Verhältnis 1:2, so muß ihr nach II) zersetzter Anteil im Verhältnis 1:4 zunehmen. Dementsprechend kann die Konzentrationszunahme der unterjodigen Säure mit der des Jodats nicht gleichen Schritt halten.

Herrscht also in diesem Fall eine gute Übereinstimmung zwischen den aus den Ergebnissen der kinetischen Versuche gezogenen Schlüssen und der für die Zersetzung des Hypojodits angenommenen Reaktionsgleichung, so wird es die Aufgabe der weiteren Versuche sein, die Reaktionsgleichung II) auf gleiche Art auch bezüglich der Wirksamkeit der anderen Reaktionskomponenten zu begründen.

Einfluß der Säurekonzentration.

Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Versuche ermittelt, bei denen bei gleicher Jodat- und Nitritkonzentration der Säurezusatz variiert wurde. Die Resultate dieser Versuche sind in den

Tabelle 10.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·0991.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
50	970	30	1551	985	3·874	1618	(9·7)
78·5	893	107	1475	946·5	7·314	1580	(12·5)
128	683	317	1339	841·5	12·59	1514	15·4
160	541	459	1250	770·5	15·15	1468	16·7
175	486	514	1212	743	16·03	1449	17·0
190	428	572	1171	714	16·91	1428	17·5
						Mittel...	16·7

Tabelle 11.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·2973.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	932	68	1636	966	5·832	1661	48·4
30	780	220	1581	890	10·50	1633	48·1
45	623	377	1528	811·5	13·73	1607	46·8
60	466	534	1477	733	16·34	1581	47·0
75	337	663	1428	668·5	18·21	1557	46·7
90	233	767	1383	616·5	19·58	1534	46·0
105	161	839	1340	580·5	20·48	1513	44·4
120	108	892	1301	554	21·12	1493	(42·6)
140	58	942	1248	529	21·70	1467	(40·0)
						Mittel...	46·8

Tabelle 12.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·3964.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	943	57	1651	971·5	5·338	1668	65·9
20·5	821	179	1611	910·5	9·461	1648	61·5
30	687	313	1572	843·5	12·51	1629	60·7
40	557	443	1534	778·5	14·88	1610	59·4
50	432	568	1497	716	16·86	1591	59·2
65	284	716	1446	642	18·92	1566	57·9
80	181	819	1400	590·5	20·23	1543	55·5
95	107	893	1359	553·5	21·13	1522	(52·8)
110	61	939	1318	530·5	21·67	1502	(49·4)
						Mittel...	60·0

Tabelle 13.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·5946.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	885	115	1645	942·5	7·584	1665	(96·6)
20	701	299	1600	850·5	12·23	1643	87·5
30	519	481	1555	759·5	15·51	1620	84·0
40	357	643	1514	678·5	17·93	1600	82·6
50	233	767	1477	616·5	19·56	1581	80·4
60	143	857	1444	571·5	20·17	1565	77·1
75	67	933	1401	533·5	21·60	1543	(70·0)
90	28	972	1363	514	22·05	1524	(61·6)
						Mittel...	82·3

Tabelle 14.

KJO₃: 0·001.KNO₂: 0·01772.H₂SO₄: 0·7928.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	815	185	1638	907·5	9·618	1662	127·6
20	570	430	1587	785	14·67	1636	114·2
30	356	644	1539	678	17·95	1612	109·5
40	213	787	1499	606·5	19·83	1592	102·8
50	113	887	1465	556·5	21·06	1575	(96·1)
65	38	962	1422	519	21·94	1554	(83·7)
						Mittel...	113·7

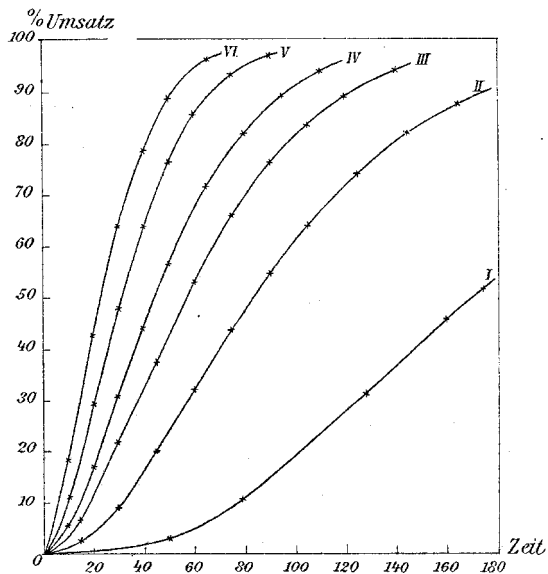


Fig. 4.

I...0·0991 H₂SO₄.III...0·2973 H₂SO₄.V...0·5946 H₂SO₄.II...0·1982 H₂SO₄.IV...0·3964 H₂SO₄.VI...0·7928 H₂SO₄.

Tabellen 4 und 10 bis 14 und in Fig. 4 wiedergegeben. Aus den Mittelwerten der Koeffizienten der einzelnen Versuchsergebnisse ergibt sich eine angenäherte Proportionalität zwischen Säuremenge und Reaktionsgeschwindigkeit: Eine Änderung des Säurezusatzes im Verhältnis 1:2:3:4:6:8 bedingt die Änderung der Reaktionskoeffizienten im Verhältnis 1:1·92:2·8:3·6:4·9:6·8. Daß die Proportionalität der Zahlen nicht besser zum Ausdruck kommt, hat seinen Grund darin, daß die Reaktionskoeffizienten bei den einzelnen Versuchen einen um so stärker ausgeprägten abnehmenden Gang aufweisen, je größer die Säurekonzentration ist. Nach Früherem ist aus diesem Verhalten der Reaktionskoeffizienten zu schließen, daß die Reaktion, nach der die Zersetzung des Hypojodits erfolgt, in bezug auf Wasserstoffionen höherer Ordnung ist als die gemessene Reaktion. Mit dieser Forderung befindet sich das p. 423 angegebene Reaktionsschema im Einklang. Nach diesem Schema muß die Geschwindigkeit der Reaktion II dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration proportional sein, während die Geschwindigkeit der Reaktion I nach den eben angegebenen Versuchen von der ersten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration abhängt.

Einfluß der Nitritkonzentration.

In den Tabellen 4 und 15 bis 18 und in Fig. 5 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, bei denen unter sonst gleichen Umständen die Nitritkonzentration variiert wurde. Aus denselben läßt sich jedoch die Wirksamkeit des Nitrits nicht ohne weiteres ersehen, da mit der Änderung des Zusatzes an Kaliumnitrit auch die Wasserstoffionenkonzentration geändert wird. Ein erhöhter Zusatz an Kaliumnitrit bedingt nämlich, daß eine größere Menge Schwefelsäure zur Freisetzung der salpetrigen Säure verbraucht wird, wodurch so viel Wasserstoffionen verschwinden, als dem Unterschied im Dissoziationsgrade der beiden Säuren entspricht. Demgemäß nehmen die Reaktionskoeffizienten mit steigender Nitritkonzentration ab. Durch eine annähernde Überschlagsrechnung wurde zu bestimmen gesucht, wie viel von dieser Abnahme auf Rechnung

Tabelle 15.

KJO₃: 0·001.KNO₂: 0·00886.H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	842·5	—	—	—	—
50	930	70	770·0	965	5·917	806·3	(30·4)
70	870	130	740·0	935	8·063	791·3	31·1
95	783	217	702·3	891·5	10·42	772·4	31·8
130	659	341	648·9	829·5	13·05	745·7	32·5
150	591	409	619·1	795·5	14·30	730·8	32·8
170	529	471	589·9	764·5	15·35	716·2	33·0
190	469	531	560·9	734·5	16·29	701·7	33·3
210	412	588	533·2	706	17·15	687·9	33·6
						Mittel...	32·6

Tabelle 16.

KJO₃: 0·001.KNO₂: 0·02658.H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	2528	—	—	—	—
15	964	36	2461	982	4·243	2495	(23·1)
30	844	156	2389	922	8·833	2459	(26·0)
40	732	268	2340	866	11·58	2434	27·5
50	613	387	2292	806·5	13·91	2410	28·6
60	509	491	2246	754·5	15·67	2387	29·0
70	409	591	2200	704·5	17·19	2364	29·5
85	287	713	2136	643·5	18·88	2332	29·6
100	195	805	2073	597·5	20·06	2301	29·2
115	130	870	2015	565	20·85	2272	28·3
130	84	916	1957	542	21·40	2243	27·1
150	45	955	1884	522·5	21·85	2206	(25·3)
						Mittel...	28·6

Tabelle 17.

 KJO_3 : 0·001. KNO_2 : 0·03544. H_2SO_4 : 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	3370	—	—	—	—
23	897	103	3204	948·5	7·18	3287	(20·0)
32	790	210	3139	895	10·24	3255	(22·0)
42	661	339	3066	830·5	13·02	3218	(23·2)
51	530	470	2999	765	15·33	3185	24·7
60	420	580	2942	710	17·03	3156	25·3
70	316	684	2872	656	18·49	3121	25·7
85	201	799	2770	600·5	19·99	3070	25·5
100	116	884	2672	558	21·02	3021	25·0
115	62	938	2576	531	21·66	2973	(23·9)
130	37	963	2480	518·5	21·95	2925	(22·3)
						Mittel...	25·2

Tabelle 18.

 KJO_3 : 0·001. KNO_2 : 0·05316. H_2SO_4 : 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	5028	—	—	—	—
25	932	68	4799	966	5·83	4914	(9·8)
40	777	223	4652	888·5	10·55	4840	(12·3)
55	542	458	4496	771	15·13	4762	15·0
65	400	600	4398	700	17·32	4713	16·2
81	216	784	4236	608	19·80	4632	17·4
95	115	885	4099	557·5	21·04	4564	17·4
110	59	941	3950	529·5	21·69	4489	16·6
125	29	971	3821	514·5	22·04	4425	15·5
						Mittel...	16·4

der kleiner werdenden Wasserstoffionenkonzentration zu setzen ist. Hierzu ist die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration für die verschiedenen Versuche notwendig. Diese läßt sich aus der Konzentration der beiden Säuren unter Berücksichtigung ihres Dissoziationsgrades annähernd bestimmen. Der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure wurde aus den Tabellen von Kohlrausch, der der salpetrigen Säure aus der von Blanchard¹

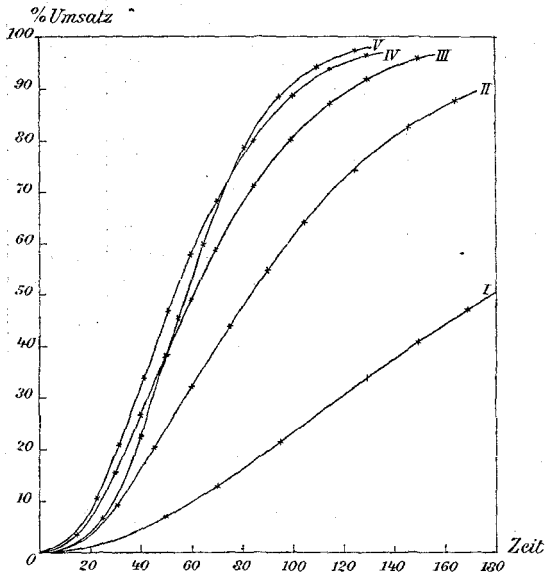


Fig. 5.

I...0·00886 KNO₂. III...0·02658 KNO₂. V...0·05316 KNO₂.
 II...0·01772 KNO₂. IV...0·03544 KNO₂.

angegebenen Dissoziationskonstante berechnet. Danach ergibt sich für die Versuche 15, 4, 16, 17, 18 eine Wasserstoffionenkonzentration von 0·1, 0·093, 0·08, 0·067, 0·041 g-Aquivalenten pro Liter. Um die Wirksamkeit dieser Änderung der Konzentration in den Versuchsergebnissen zum Ausdruck zu bringen, wurde der Mittelwert der Reaktionskoeffizienten des Versuches 4 (bei dem die Koeffizienten die beste Übereinstimmung zeigen) als Grundlage genommen und daraus die

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 41 (1902), 681.

Koeffizienten der anderen Versuche unter der Voraussetzung berechnet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionenkonzentration sei. Die danach erhaltenen Werte sind: $34 \cdot 6$, $32 \cdot 1$, $27 \cdot 7$, $23 \cdot 2$, $14 \cdot 2$. Diese Werte stimmen, soweit es die Ungenauigkeit der Rechnung und die unten anzugebenden Umstände erwarten lassen, mit den gefundenen Reaktionskoeffizienten überein. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß die gesamte Erniedrigung der Reaktionskoeffizienten auf die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration zurückzuführen ist, daß also, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen konstant gehalten worden wäre, auch die Koeffizienten der einzelnen Versuche untereinander übereingestimmt hätten. Die Reaktion ist demnach, entsprechend der in der Geschwindigkeitsgleichung gemachten Annahme, in bezug auf Nitrit erster Ordnung.

Betrachtet man die Änderung der Reaktionskoeffizienten während des Reaktionsverlaufes bei den einzelnen Versuchen, so fällt auf, daß diese im Gegensatz zu den bisher besprochenen Versuchen mit Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einen stärker steigenden Gang erhalten; dementsprechend zeigen auch die Reaktionskurven einen mit Erhöhung der Nitritkonzentration immer steileren Verlauf, der besonders deutlich bei der Kurve V (Fig. 5) zum Ausdruck kommt. Dieses Verhalten entspricht dem p. 423 angegebenen Reaktionsschema. Beide Teilreaktionen sind bezüglich der Nitritkonzentration erster Ordnung, daher wird eine Änderung derselben die jeweilig wirksame Menge des Katalysators nicht beeinflussen. Mit Erhöhung der Kaliumnitritmenge wird jedoch die Wasserstoffionenkonzentration stark vermindert; nach dem im vorigen Kapitel Gesagten muß hiermit eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators parallel gehen, durch die eben der steilere Verlauf der Reaktionskurven bedingt wird. Hieraus erklärt sich auch, daß die oben aus der Wasserstoffionenkonzentration berechneten Koeffizienten mit den gefundenen nicht besser übereinstimmen. Die Reaktion verläuft bei erniedrigter Wasserstoffionenkonzentration tatsächlich rascher, als der Proportionalität zwischen deren Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht.

Hypoioditkatalyse.

Die Tatsache, daß die unterjodige Säure der die Reaktion katalytisch beschleunigende Körper ist, wurde durch auf folgende Art durchgeführte Versuche festgestellt: Dem wie sonst hergestellten Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe des Kaliumjodats eine bestimmte Menge Kaliumjodidlösung zugesetzt. Das Kaliumjodid reagiert in der stark sauren Lösung mit dem in großem Überschuß vorhandenen Jodat momentan unter Bildung von unterjodiger Säure.¹ Die Reaktion kann durch die Gleichung $\text{JO}'_3 + 2\text{J}' = 3\text{JO}'$ dargestellt werden. Diese Gleichung entspricht allerdings dem tatsächlichen Vorgang nicht vollständig. Wie aus der braunen Farbe der Lösung geschlossen werden kann, bildet sich aus der unterjodigen Säure zum Teil sofort untertrijodige Säure. In Ermanglung einer Methode, um diese quantitativ bestimmen zu können, mußte ihre Bildung wie bei den früheren Versuchen vernachlässigt werden.

Die zur Oxydation des Jodids verbrauchte Jodatmenge wurde der zu den Vergleichsversuchen verwendeten Menge zugeschlagen, um für alle Versuche die gleiche Anfangskonzentration von Jodat zu erhalten. Die Resultate der Versuche sind in den Tabellen 19 bis 25 und in Fig. 5 zusammengestellt. Die zugesetzten Mengen Kaliumjodid sind in Gramm-Molekülen pro Liter angegeben. In Fig. 5 ist zum Vergleich auch der Verlauf der Reaktion ohne Katalysatorzusatz (nach Tab. 4) unter 0 eingezeichnet.

Wie besonders die graphische Darstellung zeigt, bewirkt die unterjodige Säure eine starke Beschleunigung der Reaktion, die mit der Konzentration derselben zunimmt, jedoch keineswegs proportional ihrer Konzentration ist. Für die Berechnung der Reaktionskoeffizienten wurde die früher abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung verwendet, die für den hier betrachteten Fall, daß dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Menge des Katalysators zugesetzt wird, übergeht in

¹ S. Dushman, Journ. phys. Chem., 8 (1904), 453; sowie A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 32 (1911), 876; Österr. Chem. Zeitung., 16 (1913), 149.

Tabelle 19.

KJO₃: 0·001. KJ: 41·67·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
15	920	80	1635	102·5	10·13	960	1660	33·1
25	836	164	1601	144·5	12·02	918	1643	36·2
35	756	244	1566	184·5	13·58	878	1626	36·0
45	677	323	1534	224·0	14·96	838·5	1610	35·5
55	596	404	1502	264·5	16·27	798	1594	35·5
65	519	481	1470	303	17·41	759·5	1578	35·5
75	447	553	1439	339	18·41	723·5	1562	35·4
90	350	650	1395	387·5	19·69	675	1540	35·3
105	273	727	1351	426	20·64	636·5	1518	34·7
120	210	790	1311	457·5	21·39	605	1498	34·0
135	158	842	1270	483·5	21·99	579	1478	33·1
155	107	893	1219	509	22·56	553·5	1452	(31·9)
175	76	924	1171	525·5	22·93	538·0	1428	(30·0)
							Mittel...	34·9

Tabelle 20.

KJO₃: 0·001. KJ: 83·34·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
15	894	106	1632	178	13·35	947	1659	33·7
25	806	194	1598	222	14·90	903	1642	35·1
35	717	283	1562	266·5	16·32	858·5	1624	35·5
45	628	372	1529	311	17·64	814	1607	35·8
55	551	449	1497	349·5	18·69	775·5	1591	35·4
65	472	528	1465	389	19·72	736	1575	35·5
75	404	596	1434	423	20·57	702	1560	35·3
91	306	694	1389	472	21·73	653	1537	35·0
105	238	762	1348	506	22·50	619	1517	34·4
120	177	823	1308	536·5	23·16	588·5	1497	33·7
135	130	870	1267	560	23·67	565	1466	(32·9)
155	86	914	1217	582	24·13	543	1451	(31·0)
175	57	943	1169	596·5	24·42	528·5	1427	(29·3)
							Mittel...	34·9

Tabelle 21.

KJO₃: 0·001. KJ: 166·68·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
10	915	85	1648	292·5	17·10	957·5	1667	31·1
20	810	190	1611	345	18·58	905	1648	34·3
30	717	283	1575	391·5	19·79	858·5	1630	34·1
40	630	370	1541	435	20·85	815	1613	33·7
50	541	459	1508	479·5	21·90	770·5	1597	34·1
60	458	542	1476	521	22·82	729	1581	34·3
70	381	619	1444	559·5	23·65	690·5	1565	34·6
85	286	714	1400	607	24·63	643	1543	34·4
100	212	788	1357	644	25·38	606	1521	33·7
115	154	846	1316	673	25·94	577	1501	32·7
130	109	891	1277	695·5	26·37	554·5	1481	31·7
145	78	922	1239	711	26·67	539	1462	(30·3)
160	58	942	1202	721	26·85	529	1444	(28·4)
Mittel...								33·5

Tabelle 22.

KJO₃: 0·001. KJ: 416·7·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
10	853	147	1642	698·5	26·43	926·5	1664	36·1
20	721	279	1563	764·5	27·65	860·5	1644	35·7
30	601	399	1528	824·5	28·72	800·5	1624	35·6
40	497	503	1494	876·5	29·61	748·5	1607	35·3
50	401	599	1462	924·5	30·41	700·5	1590	35·4
60	317	683	1431	966·5	31·09	658·5	1574	35·3
70	252	748	1401	999	31·61	626	1558	34·7
80	195	805	1375	1027·5	32·06	597·5	1543	34·0
90	151	849	1333	1049·5	32·40	575·5	1530	33·1
105	95	905	1296	1077·5	32·83	547·5	1509	(31·8)
120	60	940	1258	1095	33·10	530	1491	(29·9)
Mittel...								35·0

Tabelle 23.

KJO₃: 0·001. KJ: 833·3·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
10	792	208	1636	1354	36·80	896	1661	(38·0)
20	628	372	1593	1436	37·89	814	1639	36·8
30	494	506	1552	1503	38·77	747	1619	36·0
40	373	627	1515	1564	39·55	68·65	1600	36·1
50	284	716	1482	1608	40·10	642	1584	35·1
60	205	795	1450	1648	40·60	602·5	1568	34·5
70	147	853	1421	1677	40·96	573·5	1553	33·4
85	84	916	1379	1708	41·32	542	1532	(31·4)
100	48	952	1341	1726	41·55	524	1513	(28·9)
							Mittel...	35·8

Tabelle 24.

KJO₃: 0·001. KJ: 1250·10⁻⁶. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
10	751	249	1632	2000	44·72	875·5	1659	(38·3)
20	582	418	1588	2084	45·65	791	1637	35·4
30	430	570	1546	2160	46·48	715	1616	35·4
40	308	692	1509	2221	47·13	654	1597	35·1
50	219	781	1476	2266	47·61	609·5	1581	34·0
60	151	849	1445	2300	47·96	575·5	1561	32·8
75	78	922	1402	2336	48·34	539	1544	(30·6)
90	39	961	1364	2356	48·55	519·5	1525	(27·8)
							Mittel...	34·5

Tabelle 25.

KJO_3 : 0·001. KJ : $1666 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$. KNO_2 : 0·01772. H_2SO_4 : 0·1982.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(C+x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{(C+x)_m} \cdot 10^{-3}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—	—
10	715	285	1628	2643	51·41	857·5	1657	(39·0)
20	526	474	1583	2737	52·32	763	1634	36·3
30	374	626	1540	2813	53·04	687	1613	35·5
40	252	748	1503	2874	53·62	626	1594	34·9
50	170	830	1471	2915	53·99	585	1578	33·3
60	99	901	1440	2951	54·33	549·5	1563	32·2
75	42	958	1398	2979	54·59	521	1542	(29·13)
Mittel...								34·5

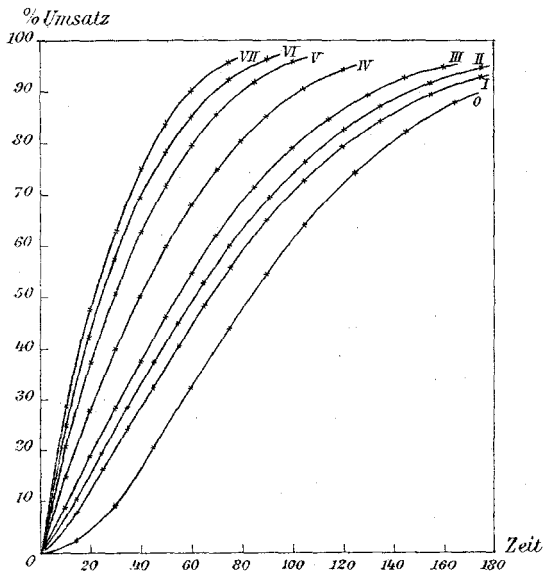


Fig. 6.

0...0 KJ. III...166·68·10⁻⁶ KJ. VI...1250·10⁻⁶ KJ.
 I...41·67·10⁻⁶ KJ. IV...416·7·10⁻⁶ KJ. VII...1666·7·10⁻⁶ KJ.
 II...83·34·10⁻⁶ KJ. V...833·3·10⁻⁶ KJ.

$$\frac{dx}{dt} = K \sqrt{C+x} (A-x) (B-x),$$

respektive

$$\frac{x}{t} = K \sqrt{(C+x)_m} (A-x)_m (B-x)_m,$$

worin mit C die Konzentration des zugesetzten Katalysators bezeichnet ist. Die Konzentration C wurde nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung aus der angewendeten Menge Kaliumjodid berechnet, wobei, wie bemerkt, die Bildung von unterjodiger Säure vernachlässigt wurde. Wie bei bisherigen Versuchen wurde auch hier die durch die Folgereaktion (p. 423) bedingte Zersetzung der unterjodigen Säure nicht berücksichtigt. Der durch beide Vernachlässigungen bedingte Fehler muß hier naturgemäß stärker zum Ausdruck kommen als bei den früheren Versuchen und ist demgemäß eine volle Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Versuche mit den ohne Katalysatorzusatz ausgeführten Versuchen nicht zu erwarten. Die Werte der Reaktionskoeffizienten sind denn auch sämtlich um einige Einheiten höher als der Mittelwert der Koeffizienten des Versuches 4. Weiters sollten die Koeffizienten mit zunehmender Hypojoditkonzentration stark abnehmen, entsprechend der durch die Folgereaktion bedingten Zersetzung der unterjodigen Säure, deren Geschwindigkeit im Verhältnis der Quadrate der Hypojoditkonzentration zunimmt. Tatsächlich kommt der Einfluß dieser Zersetzung in den Werten der Koeffizienten nur insofern zum Ausdruck, als sie bei höherer Hypojoditkonzentration einen abnehmenden Gang erhalten, ohne daß dadurch der Mittelwert herabgedrückt wird.

Vergleicht man in Fig. 5 den Verlauf der Kurve 0 mit dem der übrigen Kurven, so fällt der stark abweichende Verlauf derselben auf. Mit zunehmender Hypojoditmenge wird der Wendepunkt der Kurven immer weniger stark ausgeprägt und von einer bestimmten Konzentration ab tritt überhaupt kein Wendepunkt mehr auf. Die Form der Reaktionskurven nähert sich dann immer mehr der einer normalen Reaktion erster Ordnung. Die Begründung für dieses Verhalten ist folgende: Der Wendepunkt der Reaktionskurve entspricht demjenigen

Punkt des Reaktionsverlaufes, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum hat. Da das Zustandekommen dieses Geschwindigkeitsmaximums nur von der relativen Konzentrationszunahme des Katalysators abhängt, so muß es am stärksten ausgeprägt sein, wenn von vornherein nichts von dem Katalysator vorhanden ist. Bei Zusatz einer geringen Menge des Katalysators wird das Maximum entsprechend der relativ geringeren Konzentrationszunahme undeutlicher. Daß bei einer größeren Anfangskonzentration des Katalysators kein Wendepunkt mehr auftritt, ist darauf zurückzuführen, daß das Geschwindigkeitsmaximum mit dem Reaktionsbeginn zusammenfällt. Die Reaktion setzt dann gleich mit so großer Geschwindigkeit ein, daß die durch die Konzentrationszunahme des Hypojodits bedingte Beschleunigung durch die Verzögerung der Geschwindigkeit infolge der abnehmenden Jodatkonzentration übertroffen wird. Die Grenzkonzentration, von der ab es nicht mehr zur Ausbildung eines Wendepunktes kommt, läßt sich übrigens auch rechnerisch aus der Geschwindigkeitsgleichung ermitteln, indem man den zweiten Differentialquotienten der Kurvengleichung gleich Null setzt. Unter Vernachlässigung der Änderung der Nitritkonzentration erhält man als Grenzkonzentration: $C = \frac{A}{2}$. Da die Versuche mit einer Jodatkonzentration von 0·001 g-Äquivalent ausgeführt wurden, so muß der Wendepunkt bei einer Hypojoditkonzentration von 0·0005 g-Äquivalent und darüber verschwinden. Dies stimmt, soweit es die ungenaue Kenntnis der Hypojoditkonzentration erwarten läßt, mit dem tatsächlichen Verlauf der Kurven überein, indem die Kurve III ($C = 0·00025$) noch einen schwachen Wendepunkt aufweist, die Kurve IV ($C = 0·000625$) hingegen nicht mehr.

Einfluß von Nitrationen.

Um festzustellen, ob das bei der Reaktion gebildete Nitrat einen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurden die in den Tabellen 26 bis 30 und in Fig. 7 wiedergegebenen Versuche ausgeführt. Die Versuchsbedingungen

Tabelle 26.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KNO₃: 0·0025.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	979	21	1641	989·5	3·24	1663	(26·3)
30	902	98	1593	951	7·00	1639	(29·9)
45	801	199	1546	900·5	9·97	1616	30·5
60	685	315	1498	842·5	12·55	1592	31·2
75	574	426	1451	787	14·60	1568	31·5
90	472	528	1407	736	16·25	1546	31·7
105	370	630	1361	685	17·75	1523	32·4
133	236	764	1283	618	19·54	1484	32·0
171	129	871	1185	564·5	20·86	1435	30·1
						Mittel...	31·4

Tabelle 27.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KNO₃: 0·0125.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	979	21	1641	989·5	3·24	1663	(26·3)
30	922	78	1595	961	6·25	1640	(26·4)
45	833	167	1549	916·5	9·14	1617	27·4
60	735	265	1503	867·5	11·51	1594	27·8
75	630	370	1457	815	13·60	1571	28·3
90	531	469	1413	765·5	15·31	1549	28·7
105	442	558	1368	721	16·70	1527	28·9
125	337	663	1312	668·5	18·21	1499	29·1
145	254	746	1256	627	19·32	1471	28·9
165	187	813	1204	593·5	20·16	1445	28·4
185	138	862	1154	569	20·76	1420	27·8
205	101	899	1105	550·5	21·20	1395	(26·9)
						Mittel...	28·4

Tabelle 28.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KNO₃: 0·025.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
21	967	33	1624	983·5	4·06	1655	(23·8)
40	891	109	1567	945·5	7·38	1626	24·0
60	773	227	1507	886·5	10·65	1596	25·1
75	691	309	1463	845·5	12·43	1574	24·9
90	597	403	1420	798·5	14·20	1553	25·4
105	506	494	1375	753	15·71	1530	26·0
120	432	568	1333	716	16·86	1509	26·0
140	350	660	1276	670	18·17	1481	26·1
171	233	767	1195	616·5	19·58	1440	25·8
203	151	849	1115	575·5	20·61	1400	25·2
233	102	898	1043	551	21·18	1364	24·2
						Mittel...	25·3

Tabelle 29.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KNO₃: 0·05.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
20	982	18	1628	991	3·00	1657	(18·3)
40	924	76	1570	962	6·17	1627	(19·7)
60	840	160	1514	920	8·95	1600	20·3
80	742	258	1456	871	11·36	1571	20·8
100	639	361	1400	819·5	13·44	1543	21·2
115	564	436	1357	782	14·77	1521	21·6
130	496	504	1316	748	15·88	1501	21·8
150	411	589	1261	705·5	17·16	1473	22·0
170	352	658	1208	671	18·13	1447	22·0
190	279	721	1156	639·5	18·99	1421	22·0
210	234	766	1107	617	19·57	1396	21·6
						Mittel...	21·5

Tabelle 30.

KJO_3 : 0.001. KNO_2 : 0.01772. H_2SO_4 : 0.1982. KNO_3 : 0.1.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
30	975	25	1600	987.5	3.54	1643	(14.5)
50	933	67	1547	966.5	5.79	1616	(14.8)
70	870	130	1493	935	8.06	1589	15.5
90	802	198	1440	901	9.84	1563	16.0
110	727	273	1385	863.5	11.69	1535	16.0
130	655	345	1331	827.5	13.13	1508	16.2
150	584	416	1278	792	14.42	1482	16.4
170	516	484	1226	758	15.55	1456	16.6
190	448	552	1173	724	16.62	1429	16.9
210	392	608	1123	696	17.44	1404	17.0
Mittel...							16.3

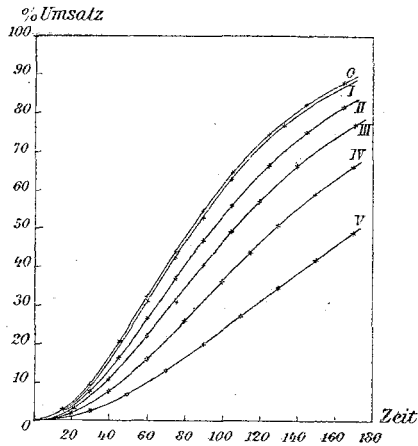


Fig. 7.

0...0 KNO_3 .

II...0.0125 KNO_3 .

IV...0.05 KNO_3 .

I...0.0025 KNO_3 .

III...0.0250 KNO_3 .

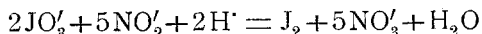
V...0.10 KNO_3 .

waren die des Versuches 4, nur wurden dem Reaktionsgemisch wechselnde Mengen Kaliumnitratlösung zugesetzt. Die Konzentration des Kaliumnitrats ist in den Tabellen im Gramm-Molekülen pro Liter angegeben. Die Versuche zeigen, daß das Nitration die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt, jedoch ist die Verzögerung so gering, daß sie in der Geschwindigkeitsgleichung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Dies ist besonders aus den Ergebnissen des Versuches 26 (Fig. 7, Kurve I) ersichtlich, der unter Zusatz von $0\cdot0025$ g-Äquivalent KNO_3 ausgeführt wurde, einer Menge, die sich bildet, wenn $0\cdot001$ g-Äquivalent KJO_3 durch Nitrit vollständig zu Jod reduziert werden.

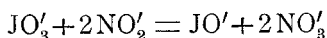
Höhere Zusätze von Kaliumnitrat bewirken eine stärkere Verzögerung der Geschwindigkeit. Eine Proportionalität zwischen dem Kaliumnitratzusatz und der Verzögerung ist aus den Mittelwerten der Reaktionskoeffizienten nicht zu ersehen.

Reaktionsmechanismus.

Durch die oben mitgeteilten Versuche wurde erwiesen, daß die Reduktion des Jodats durch Nitrit, deren Gesamtverlauf durch die Gleichung:

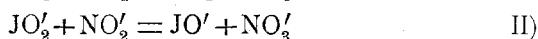


dargestellt wird, stufenweise erfolgt. Das erste analytisch nachweisbare Reduktionsprodukt der Jodsäure ist die unterjodige Säure, die nach der Gleichung:



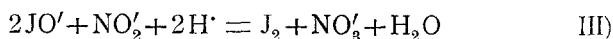
gebildet wird. Die Kinetik dieser Reaktion wurde untersucht und gefunden, daß ihre Geschwindigkeit proportional ist der ersten Potenz der Jodat- und Nitritionen. Dieser Befund steht im Widerspruch mit der Reaktionsgleichung, da die Geschwindigkeit, der Gleichung entsprechend, von der zweiten Potenz der Nitritkonzentration abhängen müßte. Um diese Differenz zu beheben, muß man annehmen, daß die Jodsäure zunächst mit nur einem Molekül Nitrit unter Bildung von jodiger Säure reagiert, die momentan durch ein zweites Molekül Nitrit zu

unterjodiger Säure weiter reduziert wird. Der tatsächliche Verlauf der Reaktion wird sich demgemäß durch die beiden Gleichungen:



wiedergeben lassen. Die Annahme, daß sich jodige Säure als erstes Reduktionsprodukt der Jodsäure bildet, läßt sich zwar nicht direkt beweisen, sie hat aber viel Wahrscheinlichkeit für sich, besonders da ihre Bildung bei einer größeren Anzahl ähnlicher Reaktionen aus kinetischen Gründen angenommen werden mußte.¹

Die weitere Zersetzung der nach II) gebildeten unterjodigen Säure zu Jod erfolgt viel langsamer als ihre Bildung aus Jodat, da sich die unterjodige Säure, respektive deren Jodadditionsprodukt, die untertrijodige Säure, während eines großen Teiles des Reaktionsverlaufes nachweisen läßt. Der Verlauf der Zersetzung läßt sich wohl aus Mangel an geeigneten analytischen Methoden kinetisch nicht verfolgen, nach den Ergebnissen der mitgeteilten Versuche konnte jedoch wahrscheinlich gemacht werden, daß sie der Gleichung:

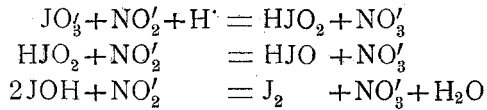


entspricht. Die Werte der Reaktionskoeffizienten ergaben nämlich in Übereinstimmung mit dieser Gleichung, daß die Reaktion der Hypojoditzersetzung in bezug auf Hypojodit- und Wasserstoffionen von höherer als der ersten Ordnung, in bezug auf Nitritionen erster Ordnung sein muß.

Hauptsächlich der Umstand, daß die Hypojoditzersetzung durch Wasserstoffionen stark beschleunigt wird, spricht gegen eine andere Formulierung dieser Reaktion.

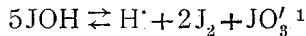
Als derartige Formulierungen könnten besonders die beiden folgenden in Betracht kommen: einmal, daß der Verlauf der Jodat-Nitritreaktion durch die Gleichungen

¹ W. Bray, Zeitschr. für phys. Chemie, 54 (1906), 731; E. Brunner, Zeitschr. für phys. Chemie, 56 (1906), 321; A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 32 (1911), 875, und andere.



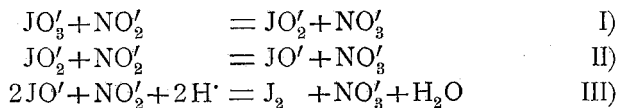
dargestellt würde. Dieses Reaktionsschema stände damit in Einklang, daß die unterjodige Säure nur zu einem sehr geringen Betrag elektrolytisch dissoziiert, also zum weitaus größten Teil in Molekülform in der Lösung enthalten ist. Nach dem Schema wäre jedoch eine stärkere Beeinflussung der Hypojoditzersetzung durch Wasserstoffionen nicht zu erklären, denn nach demselben müßte die erste Reaktion in bezug auf Wasserstoffionen höherer Ordnung sein als die Reaktion der Hypojoditzersetzung.

Weiters wäre besonders wegen der geringen Geschwindigkeit der Hypojoditzersetzung die Möglichkeit einer Zersetzung nach dem Schema



in Betracht zu ziehen. Bezüglich dieser Reaktion ist jedoch nachgewiesen worden, daß sie durch Wasserstoffionen stark verzögert wird, um so mehr als sich die unterjodige Säure mit dem gebildeten Jod zu untertrijodiger vereinigt, die in saurer Lösung verhältnismäßig sehr beständig ist. Damit ist freilich nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Hypojodits auch nach dieser Gleichung zersetzt wird, nach dem Koexistenzprinzip ist dies sogar sehr wahrscheinlich. Nur wird der Betrag der Zersetzung ein sehr geringer sein, und zwar um so geringer, je größer die Konzentration der Säure ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich also, daß die Jodat-Nitritreaktion der Hauptsache nach den Gleichungen



entsprechend verläuft. Für die Zersetzung des Jodats ist die Reaktion I geschwindigkeitsbestimmend, die Reaktion II verläuft unmeßbar rasch, die Reaktion III sehr langsam.

¹ A. Skrabal, Österr. Chem. Ztg., 16 (1913), 146.

Der Verlauf der gemessenen Reaktion I folgt annähernd der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \sqrt{x} (A-x)(B-x).$$

An dieser Gleichung wurde besonders die Wurzelfunktion der Konzentration des Katalysators auf rein empirischem Wege gefunden. Ob dieser Funktion eine theoretische Bedeutung zukommt, läßt sich aus den bisher angestellten Versuchen nicht einwandfrei entscheiden. Die unterjodige Säure ist, wie bekannt, eine sehr schwache Säure, die demgemäß nur zu einem sehr geringen Betrage elektrolytisch dissoziiert ist. Nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz ist nun die Konzentration des ionisierten Anteils sehr schwach dissoziierter Elektrolyte mit großer Annäherung proportional der Wurzel aus der Gesamtkonzentration des Elektrolyts. Demnach wäre die Möglichkeit gegeben, daß die unterjodige Säure nicht als solche auf die Jodat-Nitritreaktion beschleunigend einwirkt, sondern nur deren in Ionen gespaltener Anteil. Mit dieser Annahme ist jedoch die Tatsache nicht in Einklang zu bringen, daß die Reaktionskoeffizienten bestimmter Versuche einen steigenden Gang haben; es sind dies durchwegs solche Versuche, bei denen aus den Versuchsbedingungen auf eine geringe Geschwindigkeit der Reaktion III geschlossen werden kann. Dies würde dafür sprechen, daß die katalytische Wirksamkeit der unterjodigen Säure ihrer Gesamtkonzentration proportional wäre und daß innerhalb der eingehaltenen Versuchsbedingungen die jeweilige Gesamtkonzentration der unterjodigen Säure zufällig gleich oder proportional der Wurzel aus der umgesetzten Menge Jodat wäre. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten muß bis zur Auffindung einer geeigneten Bestimmungsmethode von Hypojodit in dem Reaktionsgemisch zurückgestellt werden.

Wenn man vorläufig den ersten Fall, daß die katalytische Wirkung durch den in Ionen gespaltenen Anteil der unterjodigen Säure ausgeübt wird, als richtig ansieht und danach die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion ansetzt, so hat diese

unter Ausschaltung der p. 417 angebrachten Vernachlässigungen die Form:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 [JO']] [JO_3'] [NO_2'].$$

In der Geschwindigkeitsgleichung wurde der Einfluß der Wasserstoffionen nicht berücksichtigt, da die Versuchsbedingungen stets derart gewählt wurden, daß ein starker Überschuß an Wasserstoffionen vorhanden war. Wie die oben angegebenen Versuche zeigten, wird die Reaktion durch Wasserstoffionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt. Die Wirkung der Wasserstoffionen muß als rein katalytische bezeichnet werden, da sie an der Reaktion selbst nicht teilnehmen. Nach Einsetzung der Wirksamkeit der Wasserstoffionen erhält man die vollständige Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion I:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 [JO'] [H']] [JO_3'] [NO_2'].$$

Chlorionenkatalyse.

Anschließend an die oben mitgeteilten kinetischen Versuche soll in diesem und dem folgenden Kapitel der bemerkenswerte Einfluß von Chlor- und Bromionen auf den Reaktionsverlauf an einigen Versuchen gezeigt werden. Was zunächst den Einfluß der Chlorionen betrifft, so ergaben die Versuche, daß die Reaktion durch dieselben sehr stark katalytisch beschleunigt wird. Die Versuche wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Versuche 4 und 5, nur wurden dem Reaktionsgemisch wechselnde Mengen Kaliumchloridlösung zugesetzt. Die Resultate sind in den Tabellen 31 bis 38 und in Fig. 8 zusammengestellt. In der Figur ist der Verlauf des Versuches 5 (ohne KCl-Zusatz) unter 0 eingezeichnet. Die angewendeten Kaliumchloridmengen sind in Gramm-Molekülen pro Liter angegeben.

Die Abhängigkeit der Reaktionsbeschleunigung von der Chlorionenkonzentration ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich. Eine Änderung der Chlorionenkonzentration im Verhältnis 1 : 2 : 5 : 5 : 10 : 15 : 20 : 30 : 40 bewirkt eine

Tabelle 31.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·0002.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	961	39	1639	980·5	4·42	1662	36·1
30	857	143	1539	928·5	8·46	1637	37·1
45	726	274	1539	863	11·70	1612	37·4
55	633	367	1505	816·5	13·55	1595	37·8
65	552	448	1473	776	14·96	1579	37·6
75	472	528	1441	736	16·25	1563	37·7
85	399	601	1411	699·5	17·34	1548	37·7
100·5	296	704	1366	648	18·76	1526	37·8
124	186	814	1298	593	20·18	1492	36·8
140	132	868	1255	566	20·83	1470	(35·8)
160	85	915	1204	542·5	21·39	1445	(34·1)
180	53	947	1157	526·5	21·76	1421	(32·3)
						Mittel...	37·3

Tabelle 32.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·0005.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	935	65	1636	967·5	5·70	1661	47·3
25	840	160	1601	920	8·95	1643	47·3
35	733	267	1563	866·5	11·55	1624	46·9
45	623	377	1528	811·5	13·73	1607	46·8
55	522	478	1494	761	15·46	1590	46·5
65	423	577	1460	711·5	16·98	1573	46·7
75	340	660	1428	670	18·17	1557	46·4
90	239	761	1394	619·5	19·51	1540	45·4
105	157	843	1340	578·5	20·53	1513	44·7
120	101	899	1300	550·5	24·20	1493	(43·0)
135	65	935	1260	532·5	21·62	1473	(40·8)
150	40	960	1224	520	21·91	1455	(38·6)
						Mittel...	46·4

Tabelle 33.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·001.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	955	45	1652	997·5	4·74	1669	58·2
20	836	164	1614	918	9·06	1650	59·8
30	694	306	1572	847	12·37	1629	59·8
40	561	439	1534	780·5	14·81	1610	59·0
50	419	581	1496	709·5	17·04	1591	60·4
60	329	671	1463	664·5	18·31	1574	58·4
70	243	757	1430	621·5	19·45	1558	57·4
80	171	829	1399	585·5	20·36	1542	56·4
95	95	905	1357	547·5	21·27	1521	(53·8)
110	47	953	1317	523·5	21·83	1501	(50·5)
Mittel...							58·6

Tabelle 34.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·002.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
11	888	112	1644	944	7·48	1665	86·6
20	713	287	1601	856·5	11·98	1643	85·1
30	528	472	1556	764	15·37	1621	82·7
40	368	632	1515	684	17·78	1600	81·2
50	242	758	1478	621	19·46	1582	79·3
60	146	854	1445	573	20·66	1565	76·8
70	81	919	1414	540·5	21·44	1550	(73·1)
80	42	958	1386	521	21·89	1536	(68·4)
Mittel...							81·9

Tabelle 35.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·003.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-6}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	838	162	1641	919	9·00	1663	(117·8)
20	600	400	1590	800	14·15	1638	107·9
30	398	602	1543	699	17·35	1614	102·5
40	233	767	1501	616·5	19·58	1593	99·7
50	125	875	1466	562·5	20·91	1576	(94·4)
60	56	944	1436	528	21·73	1561	(87·9)
						Mittel...	103·4

Tabelle 36.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·004.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-6}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	777	223	1635	888·5	10·55	1660	(143·2)
20	506	494	1581	753	15·71	1633	127·7
30	287	713	1532	643·5	18·88	1609	121·6
40	140	860	1492	570	20·21	1589	114·4
50	57	943	1460	528·5	21·72	1573	(104·2)
						Mittel...	121·2

Tabelle 37.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·006.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
6·5	832	168	1649	916	9·17	1667	(184·7)
14·5	561	439	1600	780·5	14·81	1643	159·3
21·5	356	644	1562	678	17·95	1624	151·6
29·5	187	813	1523	593·5	20·16	1604	143·5
37	83	917	1493	541·5	21·41	1589	(134·5)
44	33	967	1471	516·5	21·99	1578	(122·7)
						Mittel...	151·5

Tabelle 38.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KCl: 0·008.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
7	778	222	1644	889	10·54	1665	(203·3)
13·5	528	472	1600	764	15·37	1643	180·9
20·5	291	709	1558	645·5	18·82	1622	175·4
28	124	876	1520	562	20·93	1603	165·9
35·5	43	957	1493	521·5	21·88	1589	(148·7)
						Mittel...	174·1

Beschleunigung der Reaktion im Verhältnis 1 : 2 : 8 : 5 : 2 : 9 : 8 : 14 : 0 : 17 : 4 : 23 : 4 : 28 : 0. Bei niedriger Chlorionenkonzentration besteht demnach eine annähernde Proportionalität zwischen Konzentration und Beschleunigung, die jedoch mit zunehmendem Chlorionenzusatz verschwindet, indem die Beschleunigung weniger stark zunimmt als die Chlorkonzentration. Die Ursache hierfür ergibt sich aus folgendem: Wie durch die früheren Versuche gezeigt wurde, wird Jodat durch Nitrit zunächst zu

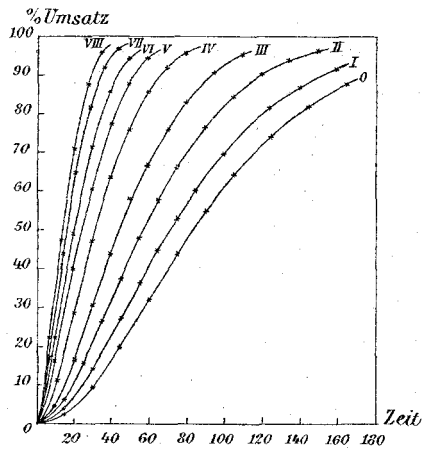
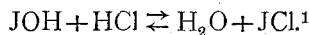


Fig. 8.

0...0 KCl.	III...0·001 KCl.	VI...0·004 KCl.
I...0·0002 KCl.	IV...0·002 KCl.	VII...0·006 KCl.
II...0·0005 KCl.	V...0·003 KCl.	VIII...0·008 KCl.

unterjodiger Säure reduziert und diese wirkt auf die Reaktion katalytisch beschleunigend. Sind nun Chlorionen in größerer Konzentration vorhanden, so kommt es zwischen diesen und der primär gebildeten unterjodigen Säure zur Einstellung eines Gleichgewichtes nach



Je größer die Chlorionenkonzentration ist, desto mehr wird das Gleichgewicht in der Richtung von links nach rechts

¹ A. Skrabal und F. Buchta, Chem Ztg., 33 (1909), 1184, wo auch die weitere Literatur zusammengestellt ist.

verschoben, desto geringer wird daher auch die Konzentration der unterjodigen Säure und damit die katalytische Wirkung derselben. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß das Jodchlorid selbst nicht auch katalytisch beschleunigend wirkt. Daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich besonders deutlich aus den mit hoher Chlorionenkonzentration ausgeführten Versuchen 39 bis 41, deren Verlauf in Fig. 9 graphisch dargestellt ist. Die Ausführung dieser Versuche unterscheidet sich von der der früher angegebenen dadurch, daß anstatt Schwefelsäure Salzsäure zum Ansäuern benutzt wurde.¹ Schon der äußere Verlauf der Reaktion war in diesen Fällen ein anderer als bei den bisher beschriebenen Versuchen. Die Lösung erhielt nicht die für untertrijodige Säure charakteristische Braunfärbung, sie hatte vielmehr die rein gelbe Farbe von Jodchloridlösungen. Auch ließ sich in keinem Stadium des Reaktionsverlaufes freies Jod nachweisen. Der geschwindigkeitshemmende Einfluß der vermehrten Jodchloridbildung ist in den Versuchsergebnissen deutlich ausgedrückt. Die Salzsäurekonzentration wurde bei den drei Versuchen von 0·1 bis auf 0·2 g-Äquivalente pro Liter erhöht. Trotz der starken katalytischen Wirksamkeit der Wasserstoff- und Chlorionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur nicht erhöht, sondern sogar stark verzögert.

Aus dem Umstande, daß nur die unterjodige Säure, nicht aber das Jodchlorid katalytisch beschleunigend wirkt, kann ein für die Untersuchung des Mechanismus der Jodat-Nitritreaktion wichtiger Schluß gezogen werden. Mehrfache Gründe berech-

¹ Die Resultate dieser Versuche zeigen nicht so gute Übereinstimmung wie die der bisher angegebenen Versuche. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes angewendete Methode hier teilweise versagt. Wie früher bemerkt, wurden dem Reaktionsgemisch zeitweise Proben entnommen, die unter Harnstoffzusatz gekocht wurden, worauf das Jodat jodometrisch bestimmt wurde. Bei größerer Salzsäurekonzentration können hierbei einerseits zu niedrige Resultate erhalten werden, da Jodsäure durch Salzsäure in der Siedehitze teilweise reduziert wird, andererseits können auch zu hohe Resultate erhalten werden, wenn das Jodchlorid während des Kochens nicht vollständig zerstört wird; es scheidet dann aus Jodkalium Jod aus (W. Stortebeker, Zeitschr. anal. Chemie, 29 [1890], 272), das als Jodat in Rechnung gesetzt wird.

Tabelle 39.

KJO_3 : 0·001.
 KNO_2 : 0·003544.
 HCl: 0·1.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$
0	1000	0
25	953	47
40	879	121
55	779	221
70	664	336
85	545	455
95	453	547
110	335	665
125	261	739
140	158	842
156	131	869
170	72	928
185	30	970

Tabelle 40.

KJO_3 : 0·001.
 KNO_2 : 0·003544.
 HCl: 0·12.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$
0	1000	0
25	967	33
40	885	115
55	775	225
70	640	360
85	530	470
100	398	602
115	271	729
130	199	801
145	143	857
160	67	933
175	30	970

Tabelle 41.

KJO_3 : 0·001.
 KNO_2 : 0·003544.
 HCl: 0·2.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$
0	1000	0
40	998	2
55	961	39
70	906	94
90	800	200
110	695	305
130	520	480
150	425	575
175	275	725
205	153	847

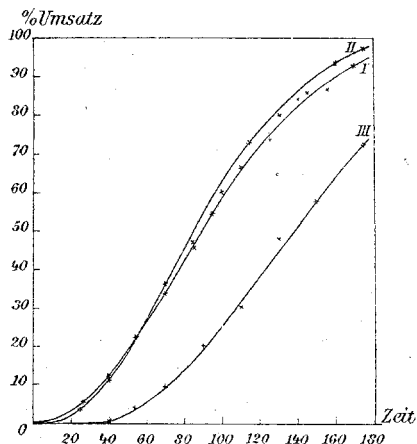
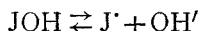


Fig. 9.

I...0·1 HCl. II...0·12 HCl. III...0·2 HCl.

tigen zu der Annahme, daß die unterjodige Säure in Lösung im Sinne der Gleichung



Jodkationen zu bilden vermag, daß sie also den Charakter einer schwachen Base hat.¹ Die Dissoziation der unterjodigen Säure in diesem Sinne muß durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration gefördert werden. Anläßlich der Besprechung der Ursachen der katalytischen Wirksamkeit der unterjodigen Säure wäre demnach auch die Möglichkeit zu berücksichtigen gewesen, daß die Beschleunigung der Reaktion durch Jodkationen bewirkt werde. Nun ist aber eine Jodchloridlösung höchstwahrscheinlich auch unter Bildung von Jodkationen dissoziiert, nach $\text{JCl} \rightleftharpoons \text{J}^{\cdot} + \text{Cl}'$.² Der Betrag der Ionenspaltung muß, entsprechend dem salzartigen Charakter der Verbindung, ein viel größerer sein als der der Hydroxylverbindung JOH. Wären demnach die Jodkationen katalytisch wirksam, so müßte das Jodchlorid viel stärker beschleunigend wirken als unterjodige Säure. Da, wie die oben angeführten Versuche zeigen, das gerade Gegenteil richtig ist, kann die Hypojoditkatalyse nicht durch Jodkationen verursacht werden, es ist vielmehr, wie im vorigen Kapitel angegeben wurde, entweder das Ion JO' oder die undissoziierte Verbindung als Katalysator anzusehen.

Bromionenkatalyse.

Ebenso wie Chlorionen wirken auch Bromionen auf die Jodat-Nitritreaktion stark beschleunigend. In den Tabellen 42 bis 49 und in Fig. 10 sind die Resultate von Versuchen verzeichnet, die unter den Bedingungen des Versuches 5, jedoch

¹ Siehe Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4/2, 457; L. Andrews, Zeitschr. für anorg. Chemie, 36 (1903), 76; A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Ztg., 33 (1909), 1184.

² Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, 4/2, 474; E. Sullivan, Zeitschr. für physik. Chemie, 28 (1899), 523; P. Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 43 (1903), 385. Die Bildung von Jodkationen wird allerdings in einer kürzlich erschienenen Arbeit von L. Bruner und A. Galecki (Zeitschr. für physik. Chemie, 84 [1913], 513), offenbar in Unkenntnis der von E. Sullivan erhaltenen Resultate, für unwahrscheinlich gehalten.

Tabelle 42.

KJO₃: 0.001. KNO₂: 0.01772. H₂SO₄: 0.1982. KBr: 2.5.10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-6}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	972	28	1640	986	3.742	1663	(30.4)
30	886	114	1592	943	7.55	1639	32.6
45	778	222	1544	889	10.54	1615	32.6
55	699	301	1512	849.5	12.27	1599	32.8
65	614	386	1479	807	13.90	1282	33.5
75	537	463	1448	768.5	15.22	1567	33.7
85	463	537	1417	731.5	16.39	1551	34.0
100	369	631	1373	684.5	17.76	1529	33.9
115	285	715	1329	642.5	18.91	1507	33.9
130	215	785	1287	607.5	19.81	1486	33.8
150	151	849	1235	575.5	20.61	1460	32.7
170	105	895	1184	552.5	21.15	1435	(31.4)
190	74	926	1135	537	21.52	1410	(29.9)
						Mittel...	33.4

Tabelle 43.

KJO₃: 0.001. KNO₂: 0.01772. H₂SO₄: 0.1982. KBr: 5.10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	967	33	1640	983.5	4.06	1663	(33.1)
30	869	131	1590	934.5	8.09	1638	35.3
45	746	254	1541	873	14.27	1613	35.6
55	663	337	1508	831.5	12.98	1597	35.5
65	584	416	1476	792	14.42	1581	35.4
75	501	499	1444	750.5	15.80	1565	35.9
90	391	609	1399	695.5	17.45	1542	36.2
105	304	696	1354	652	18.65	1520	35.9
120	232	768	1313	616	19.60	1499	35.4
135	170	830	1271	585	20.37	1478	34.9
155	114	886	1219	557	21.05	1552	(33.6)
175	76	924	1171	538	21.49	1428	(32.0)
						Mittel...	35.6

Tabelle 44.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KBr: 10.10 %.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	960	40	1639	980	4·47	1662	36·6
30	858	142	1589	929	8·43	1637	36·9
40	776	224	1556	888	10·58	1621	36·8
50	684	316	1522	842	12·57	1604	37·2
60	596	404	1490	798	14·21	1588	37·4
75	475	525	1441	737·5	16·21	1563	37·5
90	367	633	1397	688·5	17·79	1541	37·5
105	281	719	1352	640·5	18·96	1519	37·4
120	203	797	1310	601·5	19·96	1498	36·9
135	148	852	1269	574	20·64	1477	36·1
155	94	906	1217	547	21·28	1451	(34·6)
175	57	943	1169	528·5	21·72	1427	(32·9)
						Mittel...	37·0

Tabelle 45.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. HS₂O₄: 0·1982. KBr: 25.10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
15	946	54	1638	973	5·20	1662	42·9
25	859	141	1603	929·5	8·40	1644	44·0
35	755	245	1565	877·5	11·07	1625	44·4
45	654	346	1531	827	13·15	1608	44·0
55	552	448	1497	776	14·96	1591	44·1
65	456	544	1464	728	16·49	1575	44·3
75	372	628	1431	686	17·72	1558	44·2
90	263	737	1386	631·5	19·20	1536	44·0
105	183	817	1342	591·5	20·21	1514	43·0
120	122	878	1302	561	20·95	1494	(41·7)
135	79	921	1262	539·5	21·46	1474	(40·0)
150	49	951	1225	524·5	21·81	1455	(38·1)
						Mittel...	43·9

Tabelle 46.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KBr: 50·10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	962	38	1653	981	4·36	1669	53·2
20	855	145	1615	927·5	8·52	1650	55·6
30	717	283	1575	858·5	11·90	1630	56·7
40	594	406	1537	797	14·25	1611	55·5
50	478	522	1502	739	16·15	1594	54·9
60	367	633	1467	683·5	17·79	1576	55·0
70	277	723	1434	638·5	19·01	1560	53·3
80	203	797	1402	601·5	19·96	1544	53·7
90	142	858	1374	571	20·18	1530	52·7
105	83	917	1332	541·5	21·41	1509	(49·9)
120	43	957	1294	521·5	21·88	1490	(46·9)
						Mittel...	54·5

Tabelle 47.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KBr: 100·10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
10	912	88	1648	956	6·63	1667	83·2
20	734	266	1603	867	11·53	1644	80·9
30	569	431	1590	784·5	14·68	1638	74·4
40	423	577	1520	711·5	16·98	1603	74·5
50	288	712	1483	644	18·87	1584	74·0
60	187	813	1449	593·5	20·16	1567	72·2
70	117	883	1418	558·5	21·01	1552	69·3
80	67	933	1389	533·5	21·60	1537	(65·9)
90	38	962	1364	519	21·94	1525	(61·6)
						Mittel...	75·5

Tabelle 48.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KBr: 200·10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1685	—	—	—	—
8	892	108	1651	946	7·35	1668	116·4
15·5	708	292	1613	854	12·99	1649	110·8
23	530	470	1575	765	15·33	1630	106·9
31	365	635	1537	682·5	17·82	1611	104·6
40	218	782	1500	609	19·77	1593	101·9
50	105	895	1464	552·5	21·15	1575	(97·2)
60	50	950	1435	525	21·80	1560	(88·7)
						Mittel...	108·1

Tabelle 49.

KJO₃: 0·001. KNO₂: 0·01772. H₂SO₄: 0·1982. KBr: 500·10⁻⁶.

t	$(A-x) \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-6}$	$(B-x) \cdot 10^{-5}$	$(A-x)_m \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{x_m} \cdot 10^{-3}$	$(B-x)_m \cdot 10^{-5}$	K
0	1000	0	1185	—	—	—	—
9	668	332	1627	834	12·88	1656	201·9
17·5	357	643	1573	678·5	17·93	1629	185·5
24·5	171	829	1539	585·5	20·36	1612	176·1
32	63	937	1504	531·5	21·65	1595	(159·5)
						Mittel...	187·8

unter Zusatz wechselnder Mengen Kaliumbromid ausgeführt wurden. Die katalytische Wirkung der Bromionen ist, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, etwa zwanzigmal stärker als die der Chlorionen. Die Beschleunigung ist der Bromionenkonzentration nur bei niedriger Konzentration annähernd proportional, mit steigendem Bromidzusatz wird die erzielte Beschleunigung verhältnismäßig immer kleiner, wie folgende, aus den Reaktionskoeffizienten ermittelte Zusammenstellung zeigt:

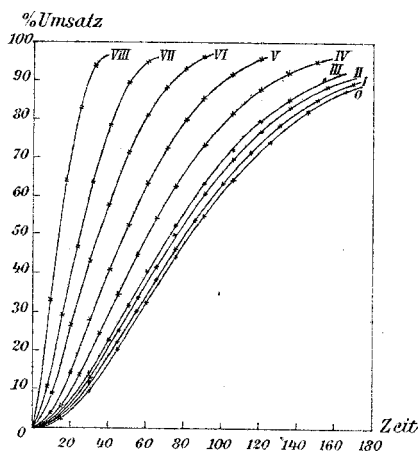


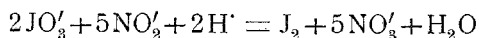
Fig. 10.

0...0 KBr.	III... $10 \cdot 10^{-6}$ KBr.	VI... $100 \cdot 10^{-6}$ KBr.
I... $2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ KBr.	IV... $25 \cdot 10^{-6}$ KBr.	VII... $200 \cdot 10^{-6}$ KBr.
II... $5 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ KBr.	V... $50 \cdot 10^{-6}$ KBr.	VIII... $500 \cdot 10^{-6}$ KBr.

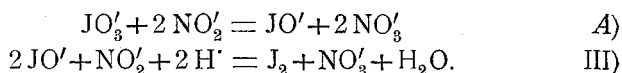
Bei einer Änderung der Kaliumbromidkonzentration im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 10 : 20 : 40 : 80 : 200 verhalten sich die erzielten Beschleunigungen wie 1 : 2 · 8 : 4 : 9 · 8 : 18 · 6 : 36 · 1 : 63 · 3 : 129 · 7. Der Grund für die ungleichartige Zunahme der Beschleunigung ist wie im vorigen Kapitel in der Ausbildung eines Gleichgewichtes $\text{JOH} + \text{Br H} \rightleftharpoons \text{JBr} + \text{H}_2\text{O}$ zu suchen.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß die Reduktion von Jodsäure durch salpetrige Säure, deren Gesamtverlauf der Gleichung:



entspricht, in zwei Stufen erfolgt, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden können:



Die Kinetik der Reaktion A wurde untersucht; sie stellt ein typisches Beispiel einer durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigten Reaktion dar.

Die Kinetik der Reaktion III konnte aus Mangel an geeigneten analytischen Methoden nicht untersucht werden. Es konnte jedoch sichergestellt werden, daß ihre Geschwindigkeit stets bedeutend kleiner ist als die der ersten Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Reaktion A wurde unter wechselnden Versuchsbedingungen gemessen. Als Maß des Reaktionsfortschrittes diente die Abnahme der Jodatkonzentration.

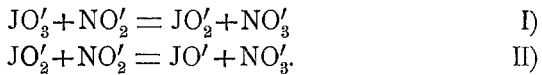
Die unter Abänderung der Konzentration der reagierenden Stoffe ausgeführten Versuche ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Jodat-, der Nitrit- und der Wasserstoffionenkonzentration ist.

Das die Reaktion katalytisch beschleunigende Reaktionsprodukt ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, die unterjodige Säure. Nitrationen bewirken eine schwache Verzögerung der Reaktion.

Unter Vernachlässigung der durch die Reaktion III bedingten Zersetzung der unterjodigen Säure wurde eine Geschwindigkeitsgleichung empirisch aufgefunden, die die Versuchsergebnisse ziemlich befriedigend darstellt. Hierbei mußte die Frage offen gelassen werden, ob die katalytische Wirkung der unterjodigen Säure durch die undissoziierte Verbindung oder durch das Ion JO' verursacht wird. Unter der letzteren Annahme hat die Gleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2[\text{JO}']] [\text{H}'] [\text{JO}'_3] [\text{NO}'_2].$$

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der Reaktion A zwingen zu der Annahme, daß die Reduktion des Jodats zu Hypojodit stufenweise erfolgt, indem sich vorübergehend jodige Säure bildet nach den Gleichungen:



Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist die Reaktion I, die Reaktion II verläuft unmeßbar rasch.

Chlor- und Bromionen wirken auf die Jodat-Nitritreaktion sehr stark katalytisch beschleunigend, und zwar Bromionen ungefähr zwanzigmal stärker als Chlorionen. Die katalytische Wirkung ist nur in einem beschränkten Konzentrationsgebiet der Halogenionenkonzentration proportional. In Gegenwart größerer Mengen an Halogenionen kommt es zwischen diesen und der primär gebildeten unterjodigen Säure zur Einstellung eines Gleichgewichtes: $\text{HJO} + \text{HCl}(\text{Br}) \rightleftharpoons \text{JCl}(\text{Br}) + \text{H}_2\text{O}$. Da die gebildeten Jodhalogenverbindungen katalytisch unwirksam sind, wird die Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr verringert, je mehr das Gleichgewicht in der Richtung von links nach rechts verschoben wird.