

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

VII.

## Die Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen

von

Anton Skrabal und Friedrich Buchta.

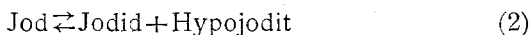
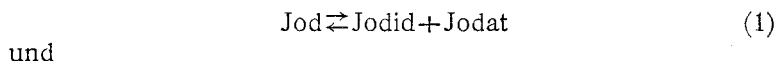
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen  
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1914.)

**Inhalt:** Die Methode. Bildung von Jod aus Jodat. Theoretisches zur Methode der Messung der Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen. Bildung von Jodat aus Jod. Bildung von Hypojodit aus Jod. Abgeleitete Werte. Zusammenfassung.

### Die Methode.

In den beiden vorhergehenden Mitteilungen<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß sich die Wärmetönungen der Reaktionen



aus den kinetischen Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen berechnen lassen. Weil diese Methode der Berech-

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99.

<sup>2</sup> Vgl. auch A. Skrabal, Zeitschr. für Elektrochemie 17 (1911), 665.

nung von Gleichgewichten (Gleichgewichtskonstante und Wärmetönung) aus Reaktionsgeschwindigkeiten (Geschwindigkeitskoeffizient und Temperaturkoeffizient) von allgemeiner Bedeutung ist, also über das spezielle Interesse an dem Gegenstand dieser Abhandlungsserie hinausragt, erschien es geboten, dieselbe auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen. Bezüglich der Gleichgewichtskonstanten ist dies bereits als geschehen zu betrachten: Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) und (2) sind hinreichend sichergestellt und die Übereinstimmung mit den auf kinetischem Wege ermittelten Werten ist eine genügende. Bezüglich der Wärmetönungen aber steht die Überprüfung noch aus. Die Tönung der Reaktion (1) für Jod in Form von Trijodion, diese Reaktionswärme ist es, welche sich aus den kinetischen Daten berechnen läßt, ist noch nicht gemessen worden; sie läßt sich nur indirekt und wenig genau ermitteln.<sup>1</sup> Die Wärmetönung der Reaktion (2) ist ganz unbekannt. Gegenstand vorliegender Untersuchung ist die Feststellung dieser beiden Reaktionswärmen auf calorimetrischem Wege. Zu unseren Versuchen standen uns nur bescheidene Hilfsmittel zur Verfügung und schon aus diesem Grunde allein muß an unsere Resultate naturgemäß ein anderer Maßstab angelegt werden als an die der klassischen Thermochemiker. Hierzu kommt noch, daß es sich bei Reaktion (2) um die Bildungswärme eines Stoffes handelt, welcher einer raschen und unaufhaltbaren Weiterumwandlung unterliegt. Der Grad dieser Umwandlung mußte ermittelt und in Rechnung gezogen werden. Ein derart komplizierter Fall, welcher unseres Wissens bisher noch niemals Gegenstand einer calorimetrischen Untersuchung gewesen ist, schließt zahlreiche Fehlerquellen in sich. Unsere Zahlen haben daher vornehmlich nur den Charakter von Orientierungswerten, die aber zur Überprüfung der kinetisch ermittelten Werte hinreichen und vielleicht auch anderweitig von Nutzen sein werden.

---

<sup>1</sup> Literatur in Mitteilung V.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir das Thomsen-sche Calorimeter<sup>1</sup> mit zwei übereinander angeordneten Gefäßen der Firma F. Köhler in Leipzig. Als eigentliches Calorimeter diente, da das vergoldete Silbergefäß von unseren Reaktionsgemischen angegriffen wurde, ein Jenaer Becherglas, welches durch Absprengen des oberen umgebogenen Randes in den Mantel hineinpassend gemacht wurde und 500  $cm^3$  Fassungsraum hatte. Weil unsere Reaktionen rasch verliefen, wurde von der mechanischen Rührung Abstand genommen. Das obere, mit einem Bodenventil versehene Ablaßgefäß und das untere Calorimetergefäß waren je mit einem Glasrührer und einem Beckmann'schen Thermometer ausgestattet, welches letztere 0·01° abzulesen und mit Hilfe der Lupe 0·001° C. abzuschätzen erlaubten. Der Skalenumfang der Thermometer betrug 5 bis 6°. Nach Einstellung der Thermometer auf Zimmer-temperatur stand der Quecksilberfaden des einen Instrumentes im Durchschnitt um 1·395° höher als im anderen. Bei den folgenden Temperaturangaben wurde, entsprechend dieser Differenz, der Stand des oberen Thermometers auf den des unteren reduziert. Die einzelnen Versuche wurden abends angesetzt und morgens des nächsten Tages vor Beginn der Heizung des Laboratoriums ausgeführt.

Die Berechnung der entwickelten Wärme  $R$  erfolgte nach der bekannten Formel

$$R = A(t_m - t_o) + (B + b)(t_m - t_u),$$

worin  $t_m$  die Mischtemperatur,  $t_o$  und  $t_u$  die Temperatur im oberen, beziehungsweise unteren Gefäß knapp vor Beginn des Versuches,  $A$  und  $B$  die Wärmekapazitäten der Flüssigkeiten im oberen, beziehungsweise unteren Gefäße und  $b$  der Wasserwert des eigentlichen Calorimetergefäßes bedeuten. Da das obere Gefäß mit 200  $cm^3$ , das untere mit 300  $cm^3$  Flüssigkeit beschickt wurde, so konnte — soweit in verdünnten Lösungen gearbeitet wurde —  $A = 2$  und  $B = 3$  gesetzt werden. Der Wert von  $R$  ergibt sich alsdann in Ostwald'schen Calorien, auf welche Einheit sich alle unsere Angaben beziehen.

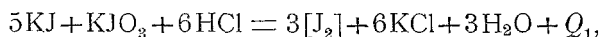
<sup>1</sup> W. Ostwald, R. Luther und K. Drucker, Physiko-chemische Mesungen. 3. Aufl. (Leipzig 1910), 325.

Der Wasserwert wurde aus Neutralisationsversuchen mit Oxalsäure und Natronlauge unter Benutzung der Thomsenschen Werte<sup>1</sup> sowie durch Mischen ungleich temperierten Wassers im Mittel zu  $b = 0 \cdot 10$  bestimmt.

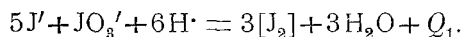
Für die Menge der entwickelten Wärme  $R$  ist das Gewicht des im Sinne der stöchiometrischen Reaktionsgleichung im Unterschluß angewandten Stoffes maßgebend, das genau ermittelt wurde. Die anderen Reaktionspartner wurden, soweit nicht anders angegeben, in geringem, aber ausreichendem Überschuß dem Reaktionsgemisch zugeführt.

### Die Bildung von Jod aus Jodat.

Zunächst wurde die schon von J. Thomsen<sup>2</sup> untersuchte Bildung von festem Jod aus Jodid und Jodat in salzsaurer Lösung gemessen. Dieselbe wird — zufolge der Schwerlöslichkeit von Jod in Wasser — durch Anwendung eines Jodatüberschusses erzielt. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung



beziehungsweise



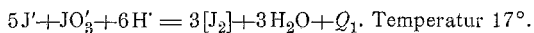
Durch die eckige Klammer soll die feste Formart angedeutet werden. Das Ergebnis der Messungen ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Lösungen im oberen und unteren Gefäß wurden mit soviel Normalsalzsäure versetzt, daß sie der Zusammensetzung  $5\text{KJ} + 5\text{HCl}$ , beziehungsweise  $\text{KJO}_3 + \text{HCl}$  entsprachen. Weil bei der Reaktion Jod als festes Reaktionsprodukt auftritt, so sollte der ermittelte Wert von  $Q_1$  eine der Molekularwärme des Jodes entsprechende Korrektur erfahren. Wir haben auf dieselbe verzichtet, da sie innerhalb der Grenzen des Fehlers fällt, welchen wir bei unseren Versuchen konzedieren müssen.

Unser Mittelwert  $Q_1 = 829 \cdot 1$  ist in hinreichender Übereinstimmung mit dem Thomsen'schen Werte  $Q_1 = 833 \cdot 32$ .

<sup>1</sup> J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 1, p. 277.

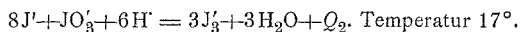
<sup>2</sup> Ibid., Bd. 2, p. 160.

Tabelle 1.



Ver- such	Gramme KJ	$t_o$	$t_u$	$t_m$	R	$Q_1$
1	5·7690	1·283	0·910	2·185	5·7565	828·3
2	5·7665	0·850	0·845	1·968	5·7173	823·0
3	5·7638	0·860	0·473	1·753	5·7540	828·7
4	5·7683	0·443	0·358	1·518	5·7460	826·9
5	5·7684	0·835	0·508	1·780	5·8332	839·4
6	5·7664	1·353	1·132	2·347	5·7545	828·4
Mittelwert ...						829·1

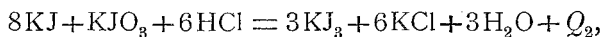
Tabelle 2.



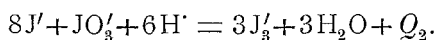
Ver- such	Gramme KJO <sub>3</sub>	$t_o$	$t_u$	$t_m$	R	$Q_2$
1	1·5000	0·882	0·665	1·860	5·6605	807·6
2	1·5000	0·510	0·830	1·812	5·6480	805·6
3	1·5000	1·359	1·142	2·325	5·5993	798·9
4	1·5000	0·683	0·638	1·758	5·6220	802·1
Mittelwert ...						803·6

Diese Übereinstimmung sowie die zu 156·3 ermittelte Fällungswärme des Silberchlorids aus  $AgNO_3 aq + HCl aq$  boten uns eine Gewähr für die Verlässlichkeit unserer Apparatur und Versuchsanordnung.

Als nächste Reaktion gelangte die Bildung von Trijodkalium aus der salzsauren Lösung von KJ und KJO<sub>3</sub> zur Messung. Sie verläuft nach der Gleichung



beziehungsweise



Jodkalium mußte in diesem Falle im Überschuß angewandt werden, doch wurde letzterer nur so groß bemessen, daß die Ausscheidung festen Jodes eben vermieden wurde. Alle Versuche, bei welchen auch nur vorübergehend festes Jod ausfiel, mußten verworfen werden, nachdem sich bekanntlich einmal ausgeschiedenes Jod nur sehr langsam in verdünnten Jodkaliumlösungen wieder löst. Aus diesem Grunde erwies es sich als zweckdienlich, die Jodatlösung in die Jodidlösung — und nicht umgekehrt — fließen zu lassen, womit leichter erreicht wird, daß das Jodkalium während des Mischungsvorganges im Überschuß vorhanden ist. Durch Filtration über Glaswolle haben wir uns nach jedem Versuche davon überzeugt, daß alles Jod gelöst ist. Die zur Reaktion gebrachten Lösungen entsprachen der Zusammensetzung  $15 \cdot 6 \text{KJ} + 5 \text{HCl}$  und  $\text{KJ} \text{O}_3 + \text{HCl}$ .

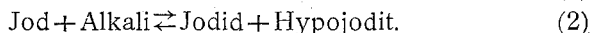
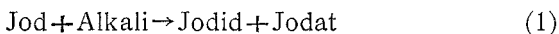
Als Mittel aus vier Versuchen (Tabelle 2) ergab sich für die Wärmetönung  $Q_2$  der Wert  $803 \cdot 6$  oder rund

$$Q_2 = 804.$$

### Theoretisches zur Methode der Messung der Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen.

Zum Unterschied von den eben erledigten Reaktionen der Einwirkung von Jodid auf Jodat, welche in mineral-saurer Lösung außerordentlich rasch erfolgt, sind die in alkalischer Lösung vor sich gehenden inversen Vorgänge ausgesprochene, noch dazu in mehreren Stufen verlaufende Zeitphänomene. Von den nunmehr bekannten kinetischen Gleichungen dieser Zeitphänomene wollen wir bei der Ermittlung der Reaktionswärmen derselben Gebrauch machen.

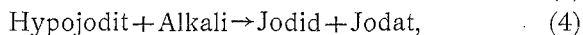
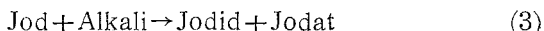
Bringen wir Jod — sei es im festen Zustande, in gelöster Form oder in Form von Trijodid (Trijodion) — mit Alkali zusammen, so verlaufen im ersten Akte der Reaktion folgende zwei Vorgänge nebeneinander:



In entsprechend alkalischer Lösung geht der erste Vorgang praktisch vollständig vor sich, während der zweite auch in sehr

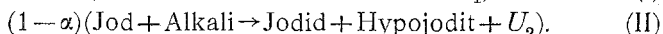
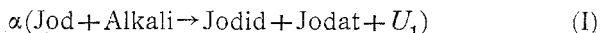
stark alkalischer Lösung zu einem analytisch nachweisbaren Gleichgewicht führt.

Im ersten Akte der Reaktion konkurrieren also um das Jod zwei Vorgänge, von welchen der erstere zu stabilen, der zweite zu weniger stabilen Reaktionsprodukten führt. Alsdann haben wir im Sinne des Reguliergesetzes<sup>1</sup> zu erwarten, daß bei kleiner Geschwindigkeit (geringer Konzentration von Jod und Alkali) der erste, bei großer Geschwindigkeit der zweite Vorgang die Oberhand gewinnt. Bei nur einigermaßen erheblichen Konzentrationen — und nur solche kommen hier in Betracht — ist der Vorgang (2) der dominierende und in der Tat ist die große Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes (2) — zum Unterschied von den analogen, aber sehr viel träger verlaufenden Brom- und Chlorreaktionen — bestimmend für die Kinetik der Jodhydrolyse.<sup>2</sup> Als Folgewirkung des momentan vor sich gehenden Vorganges (2) ergeben sich dann im zweiten Akte der Einwirkung von Alkali auf Jod die meßbaren Vorgänge



wobei sich das Gleichgewicht (2) in demselben Maße, als es durch den Verlauf der Reaktionen (3) und (4) gestört wird, immer wieder von neuem einstellt.

Die Bruttowirkung des ganzen Reaktionskomplexes besteht also darin, daß zu einer bestimmten Zeit  $t$  (gerechnet vom Augenblick des Mischens) der Bruchteil  $\alpha$  des angewandten Jods in Jodat und der Rest, also  $(1-\alpha)$  des Jods, in Hypoiodit übergeführt sein wird:



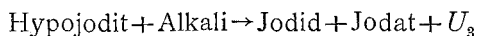
Nach dem Gesetz der Konstanz der Wärmesummen von G. H. Heß<sup>3</sup> ergibt sich für  $U_1$  der gleiche numerische Betrag, ob nun die Jodatbildung direkt (Gleichung 3) oder indirekt über

<sup>1</sup> Siehe Mitteilung V.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Österr. Chemiker-Zeitung (2), 16 (1913), 146.

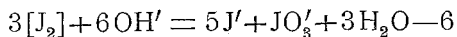
<sup>3</sup> W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. (Leipzig 1893), II, 1, 54.

Hypoiodit (Gleichung 2 und 4) zustande kommt. Aus demselben Gesetze folgt für die Wärmetönung der Reaktion

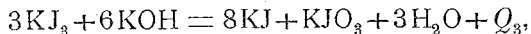


die Beziehung  $U_3 = U_1 - U_2$ , so daß diese Wärmetönung gegeben erscheint, wenn  $U_1$  und  $U_2$  ermittelt sind.

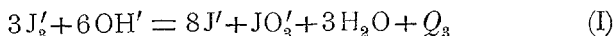
Wir wollen uns vornächst mit der Methode der Messung von  $U_1$  beschäftigen. Der Wert von  $U_1$  ist von der Form, in welcher das Jod dem Reaktionsgemisch zugeführt wird, abhängig. Die Messung von  $U_1$  für gelöstes Jod stößt zufolge der Schwerlöslichkeit des letzteren ( $1 \cdot 3 \times 10^{-3}$  Mol pro Liter bei  $25^\circ$ ) auf nahezu unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten. Für festes Jod fand M. Berthelot<sup>1</sup> bei  $15^\circ$



für verdünnte Lösungen. Es bleibt demnach noch die Reaktionswärme



beziehungsweise



zu messen, für welche Messung die kinetischen Grundlagen nunmehr zu erörtern sind.

Soll  $Q_3$  ermittelt werden, so sind die Versuchsbedingungen derart zu wählen, daß auch bei kleinem  $t$  der Bruchteil  $\alpha$  groß, also nahezu gleich 1 wird. Die Geschwindigkeit der Jodatbildung wird durch die Geschwindigkeit der Reaktionen 3 und 4 bestimmt und da beide Reaktionen in bezug auf Jod, beziehungsweise Hypoiodit höherer als erster Ordnung sind, so wird nach Ablauf der festgelegten Zeit  $t$  das  $\alpha$  um so größer sein, je größer die Konzentration von Jod (beziehungsweise Hypoiodit) gewählt wird. Durch den Umstand, daß wir mit Lösungen, in welchen die Ionisation eine weitgehende ist, also mit verdünnten Lösungen arbeiten wollen, wird uns aber in der Wahl der Konzentrationen im allgemeinen und damit auch in der des Jods eine obere Grenze gesetzt.

<sup>1</sup> Ann. chim. et phys. (5) 13 (1878), 20; Berichte der Chem. Gesellschaft, Berlin, 10 (1877), 900.



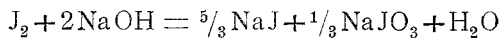
Haben wir über die Konzentration von Jod plus Hypojodit verfügt, so besagen ferner die bisherigen kinetischen Erfahrungen, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung, also auch  $\alpha$ , dann sehr groß ist, wenn  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  so gewählt werden, daß das Gleichgewicht (2) stark in den analytischen Bereich fällt. Sehr wahrscheinlich ist die Geschwindigkeit ein Maximum, wenn annähernd  $[\text{J}'_3] = [\text{JOH}]$  ist, was im Hinblick auf die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{[\text{J}']^2[\text{JOH}]}{[\text{J}'_3][\text{OH}']} = 0.04$$

zutrifft, wenn

$$[\text{J}']^2 = 0.04[\text{OH}']. \quad (*)$$

Weil während des Verlaufes der Reaktionen 2, 3 und 4 Hydroxylion verschwindet und Jodion entsteht, so erfährt das Gleichgewicht (2) innerhalb der Zeit  $t$  eine Verschiebung von rechts nach links, welche um so merklicher sein wird, je größer die Menge des der Reaktion zugeführten Jods gegenüber der des Alkali und Jodids ist. Bestimmend für den Grad des Umsatzes bei weitgehend vollständigem Ablauf der Jodatbildung ist jedoch nicht die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion, die zufolge der hohen Ordnung und der großen Konzentration des Bleichjods immer sehr groß sein wird, sondern die geringe Geschwindigkeit gegen Ende derselben. Wir haben daher Alkali und Jodid derart zu bemessen, daß die Bedingung für die Maximalgeschwindigkeit (\*) gegen Ende der Reaktion gegeben erscheint. Sind  $(\text{NaOH})$ ,  $(\text{KJ})$  und  $(\text{J}_2)$  die Mengen der dem Reaktionsgemisch zugeführten Stoffe in Molen pro Liter, so sind zufolge der Gleichung



— unter Annahme vollständiger Dissoziation — die Konzentrationen von  $\text{OH}'$  und  $\text{J}'$  gegen Ende der Reaktion gegeben durch die Relationen:

$$\begin{aligned} [\text{J}'] &= (\text{KJ}) + \frac{5}{3}(\text{J}_2) \\ [\text{OH}'] &= (\text{NaOH}) - 2(\text{J}_2). \end{aligned}$$

Führen wir diese Werte in die Gleichung (\*) ein, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} (\text{NaOH}) &= 2(J_2) + 25\{(KJ) + \frac{5}{3}(J_2)\}^2 \\ (KJ) &= 0.2\sqrt{(\text{NaOH}) - 2(J_2) - \frac{5}{3}(J_2)} \end{aligned} \right\} \quad (**)$$

als die von uns gesuchten Beziehungen. Haben wir über  $(J_2)$  verfügt und z. B.  $(KJ)$  frei gewählt, so ergibt sich die Menge des anzuwendenden Ätznatrons  $(\text{NaOH})$  aus der ersten der Gleichungen (\*\*), und damit zugleich die Bedingung für das Optimum der Jodatbildung. Weil wir das Zeitgesetz der gleichzeitigen Bildung von Jodat aus Jod und Hypojodit nicht kennen, können wir das  $\alpha$  auch nicht berechnen. Durch Einhaltung der Optimumsbedingungen vermag man aber  $\alpha$  derart zu erhöhen, daß man es ohne erheblichen Fehler praktisch gleich 1 setzen kann.

Wir haben jetzt noch die Methode der Ermittlung der Wärmetönung  $U_2$  der Hypojoditbildung zu erörtern. Soll  $U_2$  gemessen werden, so müssen einerseits die Konzentrationen von Alkali und Jodid derart gewählt werden, daß die momentane Reaktion (2) sogut wie vollständig von links nach rechts verläuft, andererseits muß dafür gesorgt werden, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung nach Reaktion (4) eine geringe ist. Aufhalten läßt sich jedoch diese Reaktion nicht und der Bruchteil des Hypojodits, welcher innerhalb der zwischen den Augenblicken des Vermischens und der Thermometerablesung verstreichenden Zeit  $t$  in Jodat übergeführt wird, muß aus dem bekannten Zeitgesetz der Reaktion (4) ermittelt und in Rechnung gezogen werden.

Der zur Ablesung des Thermometerstandes geeignete Zeitpunkt ergibt sich aus folgender Überlegung:

Von den Formen des Jods kommen aus dem schon erwähnten Grunde wieder nur das feste Jod und das Trijodion in Betracht. Die Bildung von Hypojodit aus festem Jod ist nach den Messungen von Berthelot (l. c.) von einer Wärmeabsorption begleitet. Einige von uns ad hoc angestellte Versuche haben ergeben, daß auch die Bildung von Hypojodit aus Alkali und Trijodkaliumlösung unter Wärmeabsorption

verläuft. Die der Hypojoditbildung folgende Reaktion (4) hat jedoch eine positive Wärmetönung.

Im Augenblick der Herstellung des Reaktionsgemisches — die Reaktion (2) verläuft sehr rasch — fällt also die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ihren Tiefstand und das Quecksilber des Thermometers wird, indem es bestrebt ist, die Temperatur der Umgebung anzunehmen, mehr oder weniger rasch sinken. Gleichzeitig setzt jedoch die mit einer Wärmeentwicklung verbundene Reaktion (4) ein und die Temperatur des Reaktionsgemisches wird allmählich steigen. Die Temperaturen des Thermometers einerseits und der Lösung andererseits laufen also einander entgegen und der Zeitpunkt, wo sie sich erreichen, ist durch einen kurzen Haltepunkt und eine Umkehrung der Bewegungsrichtung des Quecksilberfadens des Thermometers gekennzeichnet. Dieser Haltepunkt ist also dadurch charakterisiert, daß er dem Zeitpunkt entspricht, zu welchem die Temperatur der Lösung gleich der Temperatur des Thermometers ist. Vor diesem Zeitpunkt ist die Temperatur der Lösung sehr viel tiefer, nach demselben nur wenig höher als die des Thermometers. Die zwischen dem Augenblick des Vermischens der reagierenden Stoffe und dem Haltepunkt des Thermometers verstrichene Zeit  $t$  wurde bei unseren Versuchen mit einer Stoppuhr abgenommen. Sie betrug ungefähr  $\frac{1}{3}$  Minute. Der Kürze halber und weil sie die Zeit ist, bis zu welcher mit der Temperaturablesung zugewartet werden muß, soll sie als »Wartezeit« bezeichnet werden.

Der Wert von  $U_2$  berechnet sich dann nach der Formel

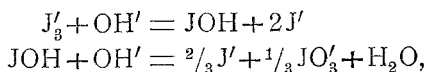
$$W = -(1-\alpha)xU_2 - \alpha xU_1,$$

in welcher  $x$  die Menge des angewandten Jods bedeutet, aus der während der Wartezeit  $t$  stattgehabten Wärmeabsorption  $W$  und wird sich um so genauer ermitteln lassen, je größer diese Wärmeabsorption ist. Unter sonst gleichen Verhältnissen wird  $W$  umso größer sein, je kleiner die Wartezeit und damit der Bruchteil  $\alpha$  des während der Zeit  $t$  in Jodat übergeführten Jods ist. Bei gleichem Temperaturgefälle zu Anfang der Reaktion wird die Wartezeit um so geringer sein, je kleiner die Wärmekapazität des in die Reaktionslösung eintauchenden

Thermometerteiles und je größer das Wärmeleitvermögen der Thermometermaterialien (Quecksilber und Glas) ist. Über letzteres können wir kaum verfügen und, um erstere zu verringern, müßte ein Thermometer mit kleinem Quecksilberreservoir zur Anwendung gelangen, worunter aber wieder die Genauigkeit der Temperaturablesung leiden würde. Die Wartezeit  $t$  ist also mit der Apparatur gegeben und kann ohne andere Nachteile nicht wesentlich verringert werden.

Nehmen wir  $t$  als gegeben an, so können wir, um  $W$  groß zu gestalten, nur noch über  $\alpha$  und  $x$  verfügen, welche letztere Größen aber voneinander nicht unabhängig sind. Weil praktisch alles Jod in Hypojodit übergeht und die Reaktion der Jodatbildung in bezug auf Hypojodit höherer als erster Ordnung ist, so wird der innerhalb der Zeit  $t$  in Jodat umgewandelte Bruchteil  $\alpha$  des Jods um so größer sein, je größer  $x$  ist. Bei großem  $x$  wird also  $W$  klein zufolge des hohen Wertes von  $\alpha$ , bei kleinem  $x$  wird  $W$  klein zufolge des geringen Wertes von  $x$ . Dazwischen muß ein Wert von  $x$  liegen, für welchen  $W$  ein Maximum ist. Die Sache läuft also auf eine Maxima-Minimarechnung hinaus. Die Berechnung der Bedingungen für das Maximum von  $W$  ist verschieden, je nachdem Trijodkaliumlösung oder festes Jod zur Reaktion gelangt.

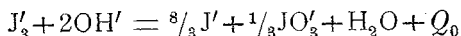
Fassen wir zunächst die Reaktion mit Trijodion ins Auge, so haben wir die Folgereaktionen



die zu dem Bruttoergebnis führen, daß nach der Wartezeit  $t$  der Bruchteil  $(1 - \alpha)$  des angewandten Jods nach



der Rest, also  $\alpha$  des Jods, nach



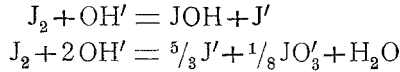
umgewandelt erscheint.

Nun gilt für die Geschwindigkeit der Jodatbildung bei hoher Jodionkonzentration die Zeitgleichung<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mitteilung III.

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dz} = K \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2,$$

in welcher alle Konzentrationen mit der Zeit veränderlich sind. Bezeichnen wir die pro Liter Reaktionsgemisch angewandten Mole  $\text{J}_2$ ,  $\text{KJ}$  und  $\text{NaOH}$  mit  $x$ ,  $i$  und  $h$ , so haben wir im Sinne der Gleichungen



und unter der Annahme vollständiger Dissoziation zur Zeit  $z = 0$  die Konzentrationen:

$$\begin{aligned} [\text{JOH}] &= x \\ [\text{J}'] &= i + x \\ [\text{OH}'] &= h - x \end{aligned}$$

und zur Zeit  $z = t$  die Konzentrationen:

$$\begin{aligned} [\text{JOH}] &= (1 - \alpha)x \\ [\text{J}'] &= i + (1 - \alpha)x + \frac{5}{3}\alpha x \\ [\text{OH}'] &= h - (1 - \alpha)x - 2\alpha x. \end{aligned}$$

Zwecks Vereinfachung der Integration der Zeitgleichung setzen wir in roher Annäherung

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

und erhalten nach Einsetzung der Grenzen von  $[\text{JOH}]$  und  $z$ :

$$k = \frac{\alpha}{t(1 - \alpha)x}.$$

Diese Vereinfachung ist um so zulässiger, je größer  $i$  und  $h$  gegenüber  $x$  sind, und wir dürfen uns dieselbe um so mehr erlauben, als wir uns mit der annähernden Ermittlung der für die Messung von  $Q$  günstigsten Bedingungen begnügen können.

Für die weiteren Operationen wollen wir setzen:

$$\begin{aligned} [\text{J}'] &= i + x \\ [\text{OH}'] &= h - x = H = \text{konstant.} \end{aligned}$$

Die erstere Vereinfachung ist zulässig, weil wir auf ein kleines  $\alpha$  hinarbeiten, die zweite, weil im Sinne der Zeitgleichung bei langsamer Jodatbildung das  $h$  sehr groß gewählt werden muß, so daß  $x$  gegenüber  $h$  nur die Bedeutung eines Korrektionsgliedes besitzt. Führen wir diese Werte von  $[J']$  und  $[OH']$  in unsere beiden Gleichungen für  $k$  ein, so erhalten wir

$$\alpha = \frac{tK(i+x)x}{H+tK(i+x)x}.$$

Da die Geschwindigkeit der Jodatbildung der Jodionkonzentration proportional ist, so soll  $i$  möglichst klein gewählt werden. Zufolge der begrenzten Löslichkeit des Jods in Jodkaliumlösungen sowie des Umstandes, daß jodgesättigte KJ-Lösungen höherer Konzentrationen beim Verdünnen mit Wasser Jod in krystallinischer Form wieder abscheiden,<sup>1</sup> was bei unseren Versuchen in Hinblick auf die noch zu erwähnende langsame Auflösung festen Jods in Lauge vermieden werden mußte, besteht für  $i$  eine untere Grenze. Es muß daher  $i$  um so größer gewählt werden, je größer  $x$  ist. Unter der Annahme einfacher Proportionalität

$$i = \beta x$$

geht unsere Formel für  $\alpha$  über in

$$\alpha = \frac{ax^2}{1+ax^2},$$

wenn

$$\frac{Kt}{H} (1+\beta) = a$$

gesetzt wird.

Setzen wir diesen Wert von  $\alpha$  in die Formel für die Wärmeabsorption

$$W = (1-\alpha)xQ - \alpha xQ_0,$$

so erhalten wir

$$W = Qx - \frac{(Q+Q_0)ax^3}{1+ax^2}.$$

<sup>1</sup> Vgl. R. Abegg u. F. Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. IV, 2 (Leipzig 1913), p. 442.

Um die Bedingung für  $W$ -Maximum zu erfahren, bilden wir

$$\frac{dW}{dx} = Q \frac{(Q+Q_0)(3ax^2+a^2x^4)}{(1+ax^2)^2}$$

und erhalten nach Nullsetzung der ersten Ableitung die bi-quadratische Gleichung

$$Q_0 a^2 x^4 + (Q+3Q_0) a x^2 - Q = 0$$

und ihre Wurzeln

$$x = \pm \sqrt{-\frac{Q+3Q_0}{2Q_0 a} \pm \frac{1}{2Q_0 a} \sqrt{Q^2 + 10Q Q_0 + 9Q_0^2}}$$

Die zuerst angestellte Messung der Wärmetönung der Bildung von Jodat aus Trijodion ergab  $Q_0 = 8 \cdot 3$  und eine ad hoc gemachte Messung der Wärme der Hypojoditbildung — auf Grund obiger Formel für  $x$  und des aus den kinetischen Daten berechneten Wertes von  $Q$  — führte zu dem Werte  $Q = 34$ . Aus diesen Zahlen ergibt sich

$$x = \pm \sqrt{\frac{1}{a} (-3 \cdot 548 \pm 4 \cdot 085)}$$

und als einzige Wurzel von reeller Bedeutung

$$x = +0 \cdot 733 \sqrt{\frac{1}{a}} = 0 \cdot 733 \sqrt{\frac{H}{Kt(1+\beta)}}.$$

Um noch zu prüfen, ob diesem Wert von  $x$  ein Maximum oder Minimum von  $W$  entspricht, bilden wir

$$\frac{d^2 W}{dx^2} = -\frac{(Q+Q_0)(6ax+4a^2x^3-2a^3x^5)}{(1+ax^2)^4}.$$

Nachdem  $Q$ ,  $Q_0$ ,  $a$  und  $x$  alle positiv sind, liegt ein Maximum vor, wenn

$$6ax+4a^2x^3 > 2a^3x^5,$$

oder

$$3+2ax^2 > a^2x^4.$$

Tatsächlich ergibt sich nach Einführung von

$$x = 0.733 \sqrt{\frac{1}{a}}$$

in diese Ungleichung:

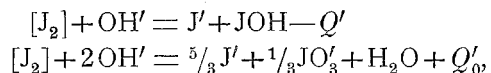
$$4 \cdot 15 > 0 \cdot 29.$$

Bezüglich des Wertes von  $\beta$  haben einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche ergeben, daß pro Mol Jod ungefähr 2.3 Mol KJ ausreichen, um die Jodausscheidung beim Verdünnen der konzentrierten Jodjodkaliumlösung zu verhindern.<sup>1</sup> Wir wählen daher  $\beta = 2.3$ . Führen wir diesen Wert in die Gleichung für  $x$  ein, so erhalten wir als Endergebnis die Optimumsbedingung:

$$\left. \begin{aligned} x &= 0.403 \sqrt{\frac{H}{Kt}} \\ i &= 2.3x \end{aligned} \right\} \quad (***)$$

Haben wir also über die Konzentration der Lauge verfügt —  $K$  ist mit der Temperatur,  $t$  mit der Apparatur gegeben —, so berechnet sich die zur maximalen Wärmeabsorption führende Jodkonzentration aus der ersten, die notwendig anzuwendende Jodkaliummenge aus der zweiten Gleichung. Die erste Gleichung sagt, was a priori zu erwarten war, aus, daß bei gegebener Temperatur die anzuwendende Jodmenge um so größer sein darf, je größer die Alkalimenge und je kleiner die Wartezeit ist.

Analog berechnet sich die Optimumsbedingung für den Fall der Anwendung von festem Jod. Die beiden innerhalb der Wartezeit  $t$  verlaufenden Reaktionen sind:



wobei  $Q'_0$  nach Berthelot den Wert  $-2$  hat und  $Q'$  gegenüber  $Q$  um die sehr erhebliche Lösungswärme des Jods größer ist.

In der Formel

$$W = (1 - \alpha)xQ' - \alpha xQ'_0$$

<sup>1</sup> Dieses Verhältnis entspricht der unteren Grenze des in der Maßanalyse bei der Herstellung der  $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung üblichen, nämlich auf 1 Gewichtsteil Jod  $1\frac{1}{2}$  Gewichtsteile Jodkalium.



kann daher das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigt, also

$$W = (1 - \alpha)xQ'$$

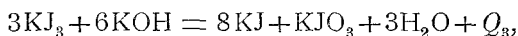
gesetzt werden, womit sich für  $W$ -Maximum ein viel einfacherer Ausdruck ergibt. Weil  $Q'$  sehr groß und  $\alpha$  zufolge der geringen Jodionkonzentration sehr klein ist, ist  $W$ -Maximum sehr viel größer als im Falle der Anwendung von Jodjodkaliumlösung. Am ersten Blick scheinen also beim festen Jod die Bedingungen für die Messung der Bildungswärme des Hypojodits außerordentlich günstig zu liegen, doch stößt die Messung auf große experimentelle Schwierigkeiten, die darin gelegen sind, daß sich das feste Jod auch in fein gepulvertem Zustand nur langsam in Lauge löst und dieser Umstand eine auch nur halbwegs genaue Berechnung von  $\alpha$  unmöglich macht. Wir dürfen daher sowohl auf die Wiedergabe der Berechnung von  $W$ -Maximum als auch auf die unserer Versuchsergebnisse verzichten.

Wir haben auch versucht, die Auflösung des Jods dadurch zu beschleunigen, daß wir Laugen verwendeten, die Jodkalium gelöst enthielten. Auch dieser Fall ist einer rechnerischen Behandlung zugänglich. Die Wärmeabsorption beträgt dann wieder  $W = (1 - \alpha)xQ'$ , nur ist das  $\alpha$  zufolge der größeren Jodionkonzentration größer. Wir konnten aber auch mit dieser Versuchsanordnung keine gehörig rasche Auflösung des Jods erzielen.

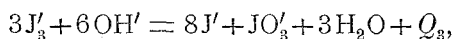
Vielleicht würde die Durchführung der Messung möglich sein, wenn durch eine sehr intensive mechanische Durchrührung für die rasche Auflösung des Jods gesorgt und  $\alpha$  nicht auf rechnerischem Wege, sondern durch Analyse bestimmt werden würde. Aber auch dann würden die experimentellen Schwierigkeiten nicht unerheblich sein.

### Die Bildung von Jodat aus Jod.

Gemessen wurde die Wärmetönung  $Q_3$  der Reaktion



beziehungsweise



und zwar zunächst unter Zugrundelegung der im vorhergehenden Abschnitt berechneten, durch die Gleichung (\*\*\*) gegebenen Versuchsbedingungen. Der erste Versuch wurde mit zirka 5 g Jod angestellt. Er ergab eine Wärmeentwicklung von nur 0·1. Im Interesse der Genauigkeit mußte also die Menge des Jods erhöht werden. Wurde dieselbe zu 12 g gewählt und für (KJ) nur die Menge genommen, welche notwendig ist, um das Jod gelöst zu erhalten, so berechnete sich nach der Formel (\*\*\*) für (NaOH) der hohe Wert von 3·8, der ein Arbeiten in hochkonzentrierten Lösungen notwendig erscheinen ließ. Qualitative Versuche haben jedoch ergeben, daß ein zehnmal kleinerer Wert von (NaOH) hinreicht, um die Hauptmenge des bleichenden Jods in JOH überzuführen. Es besagt dies, daß die von uns oben benutzte Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[J']^2[\text{JOH}]}{[J'_3][\text{OH}']} = 0\cdot04$$

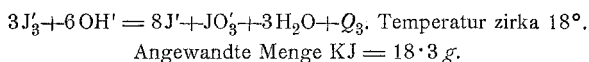
mit einer Unsicherheit von einer Zehnerpotenz behaftet ist. Die Gründe für diese Unsicherheit können entweder darin gelegen sein, daß bei der Ermittlung der Hydrolysekonstante durch W. C. Bray<sup>1</sup> auf die Bildung von  $J_3\text{OH}$  keine Rücksicht genommen wurde, oder dadurch bedingt sein, daß in Lösungen obiger Alkalinität das Gleichgewicht  $\text{JOH} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JO}' + \text{H}_2\text{O}$  eine mitbestimmende Rolle spielt. Die Entscheidung über diese Frage fällt außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung und soll gelegentlich getroffen werden. In Anbetracht dieser Sachlage waren wir aber verhalten, uns über den ungefähren Wert des die Geschwindigkeit der Jodatbildung bestimmenden Verhältnisses  $[\text{JOH}] : [J'_3]$  auf andere Weise zu orientieren.

Die Reaktion der Jodatbildung ist in bezug auf Bleichjod (Jod + Hypojodit) jedenfalls von höherer Ordnung. Zuzufolge der damit zusammenhängenden raschen Abnahme der Geschwindigkeit mit der Konzentration gaben die Lösungen unserer Versuche auch nach mehreren Stunden noch die Reaktionen auf bleichendes Jod. Es bedingt dies, daß die von uns gefundenen Werte von  $Q_3$  untere Grenzen sind. Weil aber in

<sup>2</sup> Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932, und 33 (1911), 1485.

konzentrierteren Lösungen gearbeitet wurde und ferner  $Q_3$  klein ist, so ist der Unterschied zwischen dem wahren Werte von  $Q_3$  und dem höchsten gefundenen offenbar nur gering. Nach Ablesung des Thermometerstandes (Höchststandes) wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und diese mit Stärkelösung auf  $J'_3$  und nach der »Jodkaliumprobe«<sup>1</sup> auf JOH geprüft. Das angewandte NaOH wurde derart bemessen, daß beide qualitative Proben deutlich positiv ausfielen, womit die Gewähr vorlag, daß zu Ende der Reaktion Jod neben Hypojodit in analytisch nachweisbaren Mengen zugegen war.

Tabelle 3.



Versuch	Kubikzentimeter normaler Lauge	Gramme Jod	$t_0$	$t_u$	$t_m$	$R$	$Q_3$
1'	60	5·3208	4·740	4·853	4·832	0·119	17·1
2	150	11·9947	1·205	1·140	1·240	0·380	24·1
3	150	12·0171	3·865	3·905	3·965	0·386	24·5
4	150	11·9951	5·425	3·365	5·465	0·390	24·8
5	200	12·1043	1·610	1·668	1·720	0·381	24·0

Der erste Wert ist zufolge der Kleinheit von  $R$  ungenau, zufolge der geringen Jodkonzentration zu klein. Die Lösungen 1 bis 4 gaben gegen Ende der Reaktion die Stärkereaktion und die Jodkaliumprobe, die Lösung des Versuches 5 gab hingegen nur mehr die Jodkaliumprobe. Die Versuche 2, 3 und 4 entsprechen also den für eine rasche Jodatbildung erforderlichen Bedingungen. Als wahrscheinlichsten Wert für  $Q_3$  wollen wir den höchsten der gefundenen annehmen und setzen daher rund

$$Q_3 = 25.$$

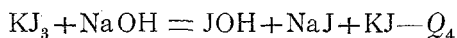
Bei Ausführung des Versuches 5 zeigte sich zu Anfang der Reaktion ein deutliches Fallen des Quecksilbers des Calorimeterthermometers, was auf die negative Bildungswärme von

<sup>1</sup> Vgl. Mitteilung V.

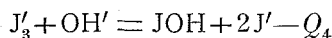
JOH zurückzuführen ist. Der erreichte Tiefststand betrug 1·550. Hieraus berechnet sich für ein  $J'_3$  eine Wärmeabsorption von 10·3 Calorien. Bei der Bildung von einem JOH aus einem  $J'_3$  werden also mindestens 10·3 Calorien absorbiert.

### Bildung von Hypojodit aus Jod.

Zu messen war die Wärmeabsorption  $Q_4$  der Reaktion



beziehungsweise



unter den oben entwickelten Optimumsverhältnissen.

Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 4 niedergelegt. Reihe 1 enthält die Nummer des Versuches, Reihe 2 die Zusammensetzung der beiden aufeinander reagierenden Lösungen vor dem Vermischen derselben. Reihe 3 gibt die Stände der Beckmann'schen Thermometer wieder. Wo in konzentrierteren Lösungen gearbeitet wurde, mußte der Umstand in Rechnung gezogen werden, daß in diesen Fällen die spezifische Wärme  $\sigma$  der Lösung, bezogen auf 100  $cm^3$ , nicht mehr gleich 1 gesetzt werden durfte. Nach Ausführung der einzelnen Versuche wurde dieselbe in der resultierenden Lösung mit Hilfe einer Quecksilbercalorifere<sup>1</sup> ermittelt. Die gefundenen Werte (Reihe 4) wurden bei der Auswertung der Reaktionswärme  $r$  (Reihe 5) in Rechnung gezogen. Für die verdünnteren Lösungen wurde  $\sigma = 1$  gesetzt. Bei Vermischung der Lauge mit der Jodkaliumlösung (ohne Jod) zeigte sich, daß dieselbe von einer positiven Wärmetönung begleitet ist. Diese Mischungswärme  $m$  (Reihe 6) wurde gesondert und unter Benutzung der spezifischen Wärmen  $\sigma$  ermittelt. Um diesen Betrag  $m$  wird also  $r$  zu wenig negativ gefunden. Für die verdünnteren Lösungen konnte  $m = 0$  gesetzt werden. Die Reihe 7 enthält dann die pro Liter Reaktionsgemisch absorbierte Wärme  $W$ , die nach dem Gesagten nach

$$W = -2(r - m)$$

zu berechnen ist.

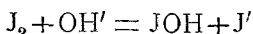
<sup>1</sup> Ostwald-Luther-Drucker, Messungen, I. c., p. 313.

Tabelle 4.

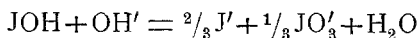
$J_3 + OH' = JOH + 2J' + Q_4$ , Temperatur 21°.

1	2		3			4	5	6	7			
	Oberes Gefäß		Unteres Gefäß									
Versuch	Gramme Jod	Gramme KJ	$cm^3$ 4·25 n-Lauge	$t_0$	$t_M$	$t_m$	$\sigma$	$-r$	$m$	$W$		
1	10·028	15	240	4·865	4·808	4·675	0·976	0·774	0·232	2·011		
2	14·000	21	235	5·515	5·238	5·145	0·970	0·998	0·283	2·561		
3	14·000	21	235	3·193	3·445	3·153	0·970	0·957	0·283	2·479		
4	7·008	10·5	60	3·855	3·842	3·692	1	0·791	0	1·582		
5	6·998	10·5	60	3·855	3·845	3·685	1	0·836	0	1·672		
6	4·497	6·7	25	5·240	5·140	5·095	1	0·430	0	0·860		
7	4·530	6·7	25	5·140	5·150	5·059	1	0·444	0	0·888		
1	8		9		10	11	12	13	14			
Versuch	$x$	$i$	$h$	$a$	$b$	$t$	$T$	$K_{ae}$	$\alpha'$	$Q_4$	$\alpha$	$Q_A$
1	0·0790	0·1807	2·040	0·1731	1·961	0·367	294·2	98·1	0·201	34·0	0·210	34·5
2	0·1103	0·2530	2·998	0·2422	1·887	0·230	294·6	101·0	0·247	33·6	0·260	34·3
3	0·1103	0·2530	2·998	0·2422	1·887	0·333	292·7	87·7	0·293	35·3	0·310	36·3
4	0·0552	0·1265	0·510	0·1211	0·455	0·333	293·2	90·9	0·308	45·1	0·330	46·8
5	0·0551	0·1265	0·510	0·1211	0·455	0·300	293·2	90·9	0·286	45·8	0·305	47·3
6	0·0354	0·0807	0·2125	0·0774	0·177	0·333	294·6	101·0	0·342	41·2	0·365	43·0
7	0·0357	0·0807	0·2125	0·0776	0·177	0·300	294·6	101·0	0·322	40·6	0·355	43·1

Die übrigen Reihen dienen der rechnerischen Auswertung von  $Q_4$  aus  $W$ . Die Reihe 8 enthält die angewandten Mengen Jod ( $x$ ), Jodkalium ( $i$ ) und Ätznatron ( $h$ ) in Molen pro Liter. Da aus einem  $J_2$  ein JOH entsteht, so ist  $x$  zugleich die Anfangskonzentration von JOH. Die Reihe 9 enthält die (analytischen) Konzentrationen von  $J'$  und  $OH'$ , ausgedrückt in Äquivalenten von JOH (Einheit  $[JOH] = 1$ ), zu Beginn der Reaktion der Jodatbildung. Im Sinne der Gleichung der Bildung von JOH:



und seines weiteren Zerfalls nach



gelten die Beziehungen:

$$a = \frac{2}{3}(i+x)$$

$$b = h - x.$$

Die Reihe 10 enthält die mit einer Stoppuhr abgenommene Wartezeit  $t$  in Minuten und die Reihe 11 die Temperatur  $t_m$  in absoluter Zählung, auf welche Temperatur  $T$  die Geschwindigkeitskonstante der Jodatbildung (Reihe 12) bezogen wurde. Letztere ergibt sich für Mole pro Liter als Konzentrations-einheit zu <sup>1</sup>

$$K_m = 2 \cdot 2 \times 10^{-8} \times 10^{0.0322 T}$$

oder für Äquivalente (Einheit:  $[JOH] = 1$ )

$$K_{ae} = \frac{3}{2} K_m = 3 \cdot 3 \times 10^{-8} \times 10^{0.0322 T}.$$

Der Bruchteil  $\alpha$  des in der Wartezeit  $t$  in Jodat umgewandelten Hypojodits ermittelt sich aus der Zeitgleichung

$$\frac{-d(x-y)}{dt} = \frac{dy}{dt} = K \frac{a+y}{b-y} (x-y)^2,$$

in welcher  $(x-y)$ ,  $(a+y)$  und  $(b-y)$  die laufenden Konzentrationen von JOH,  $J'$  und  $OH'$  bedeuten. Zur Berechnung von  $\alpha$  und  $Q_4$  in erster Annäherung ( $\alpha'$  und  $Q_4'$  der Reihe 13)

<sup>1</sup> Siehe Mitteilung III.

können wir  $a$  und  $b$  als groß gegenüber  $y$  ansehen und erhalten alsdann:

$$\frac{-d(x-y)}{dt} = K \frac{a}{b} (x-y)^2$$

oder, zwischen den Grenzen  $t = 0$  und  $t = t$ , beziehungsweise  $(x-y) = x$  und  $(x-y) = (1-\alpha)x$  integriert und nach  $\alpha$  entwickelt:

$$\alpha' = \frac{K t a x}{b + K t a x},$$

worauf sich, da  $W = (1-\alpha)x Q_4 - 8 \cdot 3x\alpha$ , das  $Q_4$  berechnet zu:

$$Q_4' = \frac{W + 8 \cdot 3x\alpha'}{x(1-\alpha')}$$

Zwecks genauer Ermittlung von  $\alpha$  integrieren wir die vollkommene Zeitgleichung, also

$$Kt = \frac{a+b}{(a+x)^2} \ln(a+y) - \frac{a+b}{(a+x)^2} \ln(x-y) + \frac{b-x}{a+x} \frac{1}{x-y} + \text{Konst.}$$

und erhalten nach Einsetzung der Grenzen 0 und  $t$  für  $t$  und 0 und  $\alpha x$  für  $y$  die transzendente Gleichung:

$$Kt = -\frac{2 \cdot 3(a+b)}{(a+x)^2} \log \frac{a+x\alpha}{a(1-\alpha)} + \frac{b-x}{(a+x)x} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Das aus dieser Gleichung ausgewertete  $\alpha$  und das aus diesem  $\alpha$  nach

$$Q_4 = \frac{W + 8 \cdot 3x\alpha}{x(1-\alpha)}$$

berechnete  $Q_4$  befinden sich als Reihe 14 in der Tabelle.

Wie ein Vergleich der Reihen 13 und 14 lehrt, ist der Wert von  $Q_4$  von  $\alpha$  relativ nur wenig abhängig. Wir konnten uns daher einmal bei der Auswertung von  $\alpha$  mit einer Genauigkeit von 0.01 begnügen. Die geringe Abhängigkeit des  $Q_4$  von  $\alpha$ , die wir der Wahl der geeignetsten Versuchsbedingungen verdanken, ist ferner deshalb auch sehr wertvoll, weil die der Berechnung von  $\alpha$  zugrunde liegenden Voraussetzungen nur annähernd zutreffen, indem — abgesehen von dem Umstand,

daß die Reaktion nicht isotherm sondern adiabatisch verläuft — das  $K$  nur annähernd konstant ist.

Im Hinblick auf die experimentellen und rechnerischen Ungenauigkeiten ist die Übereinstimmung der einzelnen Werte als eine über die Erwartung gute zu bezeichnen. Da der Wert von  $Q_4$  wesentlich durch den von  $W$  bestimmt wird und die Wärmeabsorption in den verdünntesten Lösungen zufolge  $\sigma \doteq 1$  und  $m \doteq 0$  noch am genauesten zu messen ist, wollen wir den beiden letzten Werten das größte Gewicht beilegen und daher setzen:

$$Q_4 = 43,$$

ein Wert, welcher auch mit dem Mittel aller Bestimmungen (40·8) gut übereinstimmt.

Man könnte sich verleiten lassen, aus der Tabelle eine Abhängigkeit des  $Q_4$  von der Alkalinität herauszulesen und Schlüsse auf den möglichen Verlauf der Reaktion  $\text{JOH} + \text{OH}' = \text{JO}' + \text{H}_2\text{O}$  und die Wärmetönung derselben zu ziehen. Die geringe Genauigkeit der Einzelwerte läßt jedoch das Ergebnis solcher Schlüsse vollkommen wertlos erscheinen.

### Abgeleitete Werte.

Die Wärmetönungen der Bildung und des Zerfalls von Jodat, als da sind

	Thomsen	Berthelot	Sk. u. Bu.
1. $\text{JO}'_3 + 5\text{J}' + 6\text{H}' = 3[\text{J}_2] + 3\text{H}_2\text{O}$	+833	(18°)	+829 (17°)
2. $\text{JO}'_3 + 8\text{J}' + 6\text{H}' = 3\text{J}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$			+804 (17°)
3. $3[\text{J}_2] + 6\text{OH}' = 5\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		-6 (15°)	
4. $3\text{J}'_3 + 6\text{OH}' = 8\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$			+25 (18°)

stehen untereinander durch die Neutralisationswärme und die Lösungswärme von Jod in Jodkaliumlösung in Beziehung.

Zieht man die Neutralisationswärme bei 18° mit dem nach H. Lundén<sup>1</sup> wahrscheinlichsten Werte von 138 in Rechnung, so ergeben sich die Wärmetönungen der Reaktionen 1 und 2 aus denen der Reaktionen 3 und 4 in bester Übereinstimmung:

Berechnet	Gefunden
$6 \times 138 + 6 = 834$	833 (Thomsen)
$6 \times 138 - 25 = 803$	804 (Sk. u. Bu.)

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 4. Aufl. (1912), 901.



Die paarweise Differenz der Wärmetönungen der Vorgänge 1 bis 4 gibt für die Trijodionbildung aus festem Jod und Jodion übereinstimmend:

$$\frac{1}{3}(804-833) = -9.7 \text{ (18}^\circ\text{)}$$

$$\frac{1}{3}(-6-25) = -10.3 \text{ (15}^\circ\text{)},$$

also die Wärmetönung:

$$[J_2] + J' = J'_3 - 10.$$

M. Berthelot<sup>1</sup> findet für diese Tönung nach der direkten Messung bei 15° und Verwendung konzentrierter Kaliumjodidlösung (KJ + 9.5 H<sub>2</sub>O) —7.8 und bei verdünnter (KJ + 110 H<sub>2</sub>O) den Wert —2.6, während Thomsen<sup>2</sup> bei Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung der Konzentration KJ + 400 H<sub>2</sub>O die Wärmetönung Null beobachtet hat. (Die Konzentration unserer Jodjodkaliumlösungen war im ersten Falle zirka 350, im zweiten zirka 150 Mole H<sub>2</sub>O auf 1 Mol KJ.)

Zu einem anderen Ergebnis führt die Berechnung dieser Wärmetönung aus den statischen Daten des Trijodiongleichgewichtes und der Jodlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den in der Literatur angegebenen Konstanten des Trijodiongleichgewichtes berechnen sich nach der van t'Hoff'schen Gleichung, ziemlich unabhängig von der Temperatur, im Mittel 36.4, aus den sichersten Bestimmungen der Konstante bei 20 und 25° 37.5 Calorien. Wir können also setzen:

$$J_2 + J' = J'_3 + 37.5.$$

Die Löslichkeitswerte ergeben, wenn sie durch graphische Interpolation ausgeglichen werden und den Bestimmungen von Hartley und Campbell<sup>3</sup> das größte Gewicht beigelegt wird,

<sup>1</sup> Annales de chim. et phys. [5], 21 (188), 370.

<sup>2</sup> Thermochem. Untersuchungen, II, 33. Vgl. auch M. Berthelot, Compt. rend., 100 (1885), 761, und 127 (1898), 795.

<sup>3</sup> Journ. Chem., Soc. London, 93 (1908), 741.

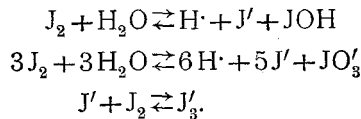
für die molare Lösungswärme des Jods Werte, die eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen:

5°	10°	15°	20°	25°	30°
-41·1	-46·2	-51·0	-55·0	-58·3	-60·3
35°	40°	45°	50°	55°	
-61·8	-63·3	-64·3	-65·0	-65·3	

Bringt man hiervon 37·5 in Abzug, so erhält man für die Lösungswärme von Jod in Jodidlösung:

5°	10°	15°	20°	25°	30°
-3·6	-8·7	-13·5	-17·5	-20·8	-22·8
35°	40°	45°	50°	55°	
-24·3	-25·8	-26·8	-27·5	-27·8	

Genauigkeitshalber sei noch die Berechnung der Jodlösungswärme aus der »reinen Jodlöslichkeit« durchgeführt. Letztere ist zufolge Hydrolyse des Jods um weniges geringer als die experimentell ermittelbare »scheinbare Löslichkeit«. Die Jodhydrolyse erfolgt nach den zu Gleichgewichten führenden Reaktionen:



Setzt man die Konzentrationen  $[\text{J}_2] = r$ ,  $[\text{JOH}] = x$ ,  $[\text{JO}'_3] = y$  und  $[\text{J}'_3] = z$ , so ergibt sich für

$$[\text{H}\cdot] = x + 6y$$

und für

$$[\text{J}'] = x + 5y - z.$$

Im Gleichgewicht muß sein:

$$(x + 6y)(x + 5y - z)x = r k_1 \quad (\text{I})$$

$$(x + 6y)^6 (x + 5y - z)^5 y = r^3 k_2 \quad (\text{II})$$

$$(x + 5y - z)r = z k_3 \quad (\text{III})$$

Ferner besteht zwischen der reinen Löslichkeit  $r$  und der jodometrisch bestimmten scheinbaren Löslichkeit  $s$  die Beziehung

$$r = s - (x + 3y + z) \quad (\text{IV})$$

Die Lösung dieser vier Gleichungen kann zufolge vereinfachender, aber zulässiger Annahmen sehr leicht bewerkstelligt werden. Weil das subtraktive Glied der Gleichung IV nur die Bedeutung eines Korrektionsgliedes besitzt, darf man zunächst in den Gleichungen I bis III das unbekannte  $r$  durch das bekannte, von  $r$  nur wenig verschiedene  $s$  ersetzen. Die Auswertung von  $x$ ,  $y$  und  $z$  ergibt ferner, daß  $x$  gegenüber  $6y$  und  $(5y - z)$  eben noch vernachlässigt werden kann. Schließlich haben  $s$  und  $k_3$  bei  $25^\circ$ , für welche Temperatur die meisten Bestimmungen vorliegen, fast genau den gleichen Wert. Da die zugehörigen Wärmetönungen ebenfalls nahezu gleich sind, gilt diese Gleichheit von  $s$  und  $k_3$  für alle Temperaturen. Dann folgt aus Gleichung III

$$z = \frac{5}{2}y,$$

hieraus und aus Gleichung II

$$y = \sqrt[12]{2 \cdot 19 \times 10^{-7} s^3 k_3}$$

und schließlich aus Gleichung I der für unsere Zwecke belanglose Wert

$$x = \frac{s k_1}{15 y^3}.$$

Setzen wir unter Vernachlässigung von  $x$  die Werte von  $y$  und  $z$  in die Gleichung IV, so erhalten wir für die reine Löslichkeit des Jods

$$r = s - 5 \cdot 5 \sqrt[12]{2 \cdot 19 \times 10^{-7} s^3 k_2},$$

worin  $k_2$  die Konstante des Jod-Jodatgleichgewichtes ist, die sich nach dem Ergebnis der Untersuchungen von R. Luther und V. Sammet<sup>1</sup> für alle Temperaturen berechnen läßt.

<sup>1</sup> Zeitschr für Elektrochem., 11 (1905), 293, und Zeitschr. für physikal. Chem., 53 (1905), 641.

In der folgenden Zusammenstellung findet man die aus je zwei aufeinanderfolgenden korrigierten Löslichkeitswerten berechnete Lösungswärme  $L$ .

Temp.	$10^3s$	$10^3r$	$-L$
0	0·65	0·637	—
12	0·9074	0·885	42·3
18	1·0905	1·056	48·5
25	1·334	1·295	50·2
35	1·840	1·783	58·2
45	2·512	2·429	60·1
55	3·635	3·515	76·5

Aus diesen Werten ergeben sich durch graphische Ausgleichung für die Lösungswärmen von Jod in Wasser ( $L_W$ ) und in Jodkaliumlösung ( $L_{KJ}$ ) folgende Beträge:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
$-L_W$ .....	42·5	45·0	47·5	50·5	53·5	56·5	59·5	62·5
$-L_{KJ}$ .....	5·0	7·5	10·0	13·0	16·0	19·0	22·0	25·0

Obige Berechnung der reinen Löslichkeit basierte auf der Annahme, daß sich die Gleichgewichte der Jodhydrolyse entsprechend rasch einstellen. Nach vielfach gemachten Erfahrungen<sup>1</sup> trifft dies jedoch nur für das Jod-Unterjodigsäure- und das Trijodiongleichgewicht zu, während sich das Jod-Jodatgleichgewicht unter Umständen — namentlich auch bei tieferen Temperaturen<sup>2</sup> — außerordentlich träge einstellt. Wenn wir die Annahme machen, daß das über der reinen Löslichkeit gelegene Plus lediglich durch die Bildung von  $\text{JOH}$  und  $\text{J}_3^-$  bedingt wird, so ergibt sich die reine Löslichkeit aus den Gleichungen

<sup>1</sup> Vgl. Mitteilung V, ferner Luther und Sammet, l. c.; W. C. Bray, Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932; E. Abel, Nernst-Festschr. (Halle a. S., 1912), p. 1; A. Skrabal, Österr. Chem. Ztg. [2], 16 (1913), 146.

<sup>2</sup> Mit der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ungewöhnlich rasch zu, indem, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden wird, der Temperaturkoeffizient pro 10° der Reaktion  $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$  in einer Wasserstoffionlösung von der Größenordnung 50 bis 100 ist.

$$\begin{aligned}x^2(x-z) &= rk_1 \\ r(x-z) &= zk_3 \\ r &= s-(x+z),\end{aligned}$$

deren Lösung unter den vereinfachenden Annahmen  $r \doteq s$  und  $k_3 = r$  lautet:

$$r = s - 1.5 \sqrt[3]{2sk_1},$$

wenn  $k_1$  die Konstante des Jod-Unterjodigsäuregleichgewichtes<sup>1</sup> ist.

Aus den derart korrigierten Löslichkeiten berechnen sich folgende Lösungswärmen:

Temp.	$10^3s$	$10^3r$	$-L$
0	0.65	0.645	—
12	0.9074	0.899	42.7
18	1.0905	1.080	50.3
25	1.334	1.320	49.4
35	1.840	1.820	58.5

Hieraus ergibt sich wieder durch graphische Ausgleichung:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°
$-L_W \dots$	42.0	45.5	48.5	52.0	55.0	58.5
$-L_{KJ} \dots$	4.5	8.0	11.0	14.5	17.5	21.0

Die Werte der Lösungswärmen werden also von den bei der Berechnung der reinen Löslichkeit des Jods gemachten Voraussetzungen nicht wesentlich beeinflusst. Vergleicht man diese Lösungswärmen mit den aus den Tönungen der Reaktionen  $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodat}$  berechneten, so ist zu erwägen, daß sich der aus den Wärmen der Reaktionen  $\text{Jodat} \rightarrow \text{Jod}$  ergebende Wert als kleine Differenz zweier großer Zahlen, also ungenau, der aus den Wärmen der Reaktionen  $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$  ermittelbare Wert als Summe zweier Zahlen, also genau berechnet. Letzterer gilt,

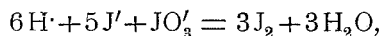
<sup>1</sup> Dieselbe ist aus den Arbeiten von Bray (l. c.) für 25° bekannt und für andere Temperaturen aus der noch zu erwähnenden Reaktionswärme berechenbar.

da nur die Lösungswärme des festen Jods mit der Temperatur merklich variiert, für die Temperatur des Berthelot'schen Versuches, d. i. für 15°. Es ergibt sich also, übereinstimmend mit den statischen Messungen, ungefähr:

$$[J_2] + J' = J'_3 - 10 (15^\circ).$$

Der Widerspruch zwischen diesem Ergebnis und dem der direkten Messungen von Berthelot und Thomsen bleibt noch aufzuklären.

Die Wärmetönungen unserer Reaktionen Jodat  $\rightarrow$  Jod stehen schließlich in Beziehung zur Wärmetönung der Reaktion



welche sich nach Luther und Sammet<sup>1</sup> aus den Gleichgewichtskonstanten für 25 und 60° zu

$$+683 (\pm 13)$$

berechnet. Aus der von Thomsen gemessenen Wärme der Bildung von festem Jod aus Jodid und Jodat bei 18° und der aus den korrigierten Löslichkeiten des Jods berechneten, für 18° graphisch interpolierten Lösungswärme ergibt sich in bester Übereinstimmung mit dem Luther-Sammet'schen Werte

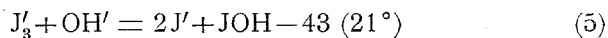
$$833 - 3 \times 50 = 683,$$

während sich aus unserem Befund der Bildung von  $J'_3$  aus Jodid und Jodat und der Trijodionbildungswärme in befriedigender Übereinstimmung

$$804 - 3 \times 37 \cdot 5 = 691$$

ergibt. Der statisch ermittelte Wert von Luther und Sammet findet also eine sehr gute Bestätigung.

Die letzte der von uns gefundenen Wärmetönungen:



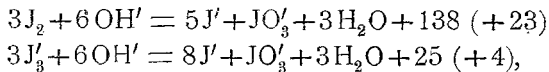
steht mit keiner bekannten Wärmetönung in Beziehung.

Aus den Gleichungen 1 bis 5 und den abgeleiteten Werten lassen sich die Wärmetönungen aller Jodlaugenreaktionen

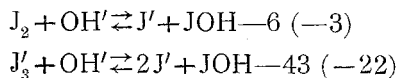
<sup>1</sup> L. c.

sowie der inversen Vorgänge ermitteln. Sie sind deshalb interessant, weil sie an der Hand des Berthelot'schen Satzes der maximalen Arbeit, dessen man sich nach Nernst »als häufig stimmende Regel mit dem gleichen Zuvertrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schließt«, gestatten, die möglichen Reaktionen mit Wahrscheinlichkeit vorauszusagen, auch wenn die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten nicht bekannt wären. Es läßt sich nämlich an diesen Reaktionen in Lösungen zeigen, daß die mit positiver Wärmetönung sehr vollständig verlaufen, während die mit negativer alsbald zu einem Gleichgewichte führen. Selbstredend muß man, um vergleichbare Wärmetönungen zu erhalten, diese auf äquivalente Stoffmengen beziehen. Die auf das jodometrische Äquivalent bezogenen Wärmetönungen sind im folgenden den Reaktionen in Klammern beigelegt.

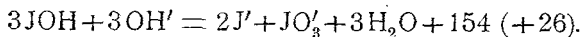
In alkalischer Lösung reagiert Jod vollständig nach



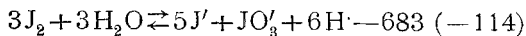
und zwar im ersten Akte nach den zu analytisch meßbaren Gleichgewichten führenden Reaktionen



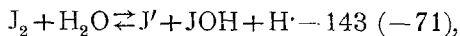
und im zweiten Akte weitgehend nach



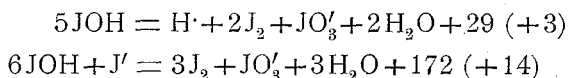
In schwach saurer Lösung führt die Reaktion (Hydrolyse des Jods)



zu einem linksseitig gelegenen Gleichgewicht, und zwar im ersten Akte nach der Gleichgewichtsreaktion

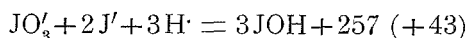


worauf im zweiten Akte die gebildete unterjodige Säure ziemlich weitgehend nach



wieder zerfällt.

Jodsäure und Jodwasserstoff reagieren in saurer Lösung sehr vollständig unter Bildung von Jod (Wärmeentwicklung 683, beziehungsweise 114) oder Trijodion (Wärmeentwicklung 804, beziehungsweise 134), wenn Jodwasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Ist Jodsäure im Überschuß zugegen, so kann sich zunächst nach



unterjodige Säure bilden, die ihrerseits wieder im Sinne der beiden vorhergehenden Gleichungen unter Wärmeentbindung in Jod und Jodat zerfällt. Aus allem geht hervor, daß wir einigermaßen konzentrierte Lösungen der unterjodigen Säure nur im Zustande der Umwandlung kennen.

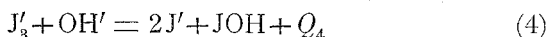
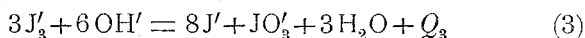
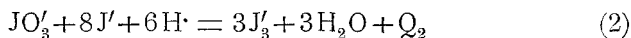
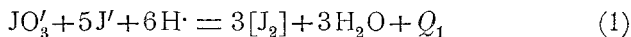
Schließlich seien noch die experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen mit jenen verglichen, die sich aus den nun mehr bekannten Wärmetönungen berechnen lassen. Aus dem Koeffizienten 2·1 der in Alkalilauge verlaufenden Reaktion  $3\text{JOH} + 3\text{OH}' = 2\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  und der Wärmetönung  $\text{J}'_3 + \text{OH}' = 2\text{J}' + \text{JOH} - 43$  berechnet sich für das Zeitgesetz *B* der Reaktion  $3\text{J}'_3 + 6\text{OH}' = 8\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  der Koeffizient 3·5, aus letzterem und der zweiten Neutralisationswärme der Kohlensäure der Koeffizient der nach dem Zeitgesetz *B* verlaufenden Reaktion  $3\text{J}'_3 + 6\text{CO}''_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 8\text{J}' + \text{JO}'_3 + 6\text{HCO}'_3$  zu 5·6, in guter Übereinstimmung mit dem in Mitteilung V aus den Maximalwerten von  $k_2$  berechneten Koeffizienten 5·7. Wir wollen daher letzteren Wert als den der Wahrheit am nächsten liegenden annehmen. Dagegen berechnen sich für die Koeffizienten der Reaktion  $3\text{J}'_3 + 6\text{OH}' = 8\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  nach Zeitgesetz *C* aus dem von Dushman gefundenen Koeffizienten des inversen Vorganges und der Wärmetönung  $3\text{J}'_3 + 6\text{OH}' = 8\text{J}' + \text{JO}'_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 25$  Werte,



welche merklich höher liegen als die in den Mitteilungen V und VI experimentell gefundenen. Nachdem das Zeitgesetz *C* einem Grenzgesetz gleichkommt, darf diese Sachlage nicht befremden. Inzwischen abgeschlossene Versuche, die alsbald veröffentlicht werden sollen, haben bei Verfolgung der Reaktion  $3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O$  nach der Seite kleiner Geschwindigkeiten für die Koeffizienten Werte ergeben, welche sich den aus den Wärmetönungen berechneten sehr gut anschmiegen. Das Ergebnis vorliegender Arbeit und das der demnächst erscheinenden liefern also einen Beleg dafür, daß sich ebenso wie Gleichgewichtskonstanten auch Wärmetönungen auf kinetischem Wege exakt ermitteln lassen.

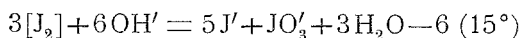
### Zusammenfassung.

Es wurden die Wärmetönungen der Reaktionen



calorimetrisch gemessen. Für  $Q_1$  wurde (in Ostwald'schen Calorien) bei  $17^\circ$  829 gefunden, in hinreichender Übereinstimmung mit dem von Thomsen ermittelten Werte 833. Die bisher unbekanntenen Wärmetönungen  $Q_2$  und  $Q_3$  wurden zu  $Q_2 = 804$  und  $Q_3 = 25$  gefunden.

Aus diesen drei Werten, der von Berthelot gemessenen Wärme



und bekannten Gleichgewichtsdaten wurden die von der Temperatur merklich abhängigen Lösungswärmen des Jods in Wasser und Jodkaliumlösungen hergeleitet.

Bei Ermittlung von  $Q_3$  und  $Q_4$  mußte dem Umstand Rechnung getragen werden, daß bei der Einwirkung von Jod auf Alkali die Reaktionen 3 und 4 nebeneinander verlaufen. Die zur Messung von  $Q_3$  und  $Q_4$  geeignetsten Versuchsbedingungen

wurden aus den kinetischen Daten rechnerisch entwickelt. Bei der Auswertung von  $Q_4$  mußte der nach Gleichung (3) reagierende Bruchteil des Jods in Rechnung gezogen werden. Es wurde  $Q_4 = -43$  gefunden.

---

Der experimentelle Teil vorliegender Untersuchungen wurde im Wintersemester 1911/12 im Laboratorium für analytische Chemie der Wiener Technischen Hochschule durchgeführt, die Niederschrift der Arbeit hat sich aber zufolge Übersiedlung des einen von uns nach Graz um zwei Jahre verzögert. Es drängt uns, dem Vorstand des genannten Laboratoriums, Herrn Hofrat Prof. Dr. G. Vortmann, für die Unterstützung und Förderung unserer Arbeit auch an dieser Stelle Dank zu sagen.