

# Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen<sup>1</sup>

Nr. 12.

## Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion

Von

Anton Skrabal und Josef Gruber

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

In der achten Mitteilung<sup>2</sup> wurde darauf verwiesen, daß es möglich sein müsse, aus der Kinetik der Bildung von Jodat aus Jod neben Trijodion die Konstante und die Wärmetönung des Trijodiongleichgewichtes zu ermitteln. Das Verfahren der Festlegung dieser statischen Größen auf kinetischem Wege, das Gegenstand vorliegender Untersuchung bildet, fußt auf folgenden Überlegungen.

Es wurde seinerzeit gezeigt, daß für die Jodatbildung aus Jod nach der langsamen Reaktion die Zeitgleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges

$$\frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = k[\text{J}_3\text{O}_2'] \quad (1)$$

lautet. Die Konzentration  $[\text{J}_3\text{O}_2']$  ermittelt sich aus dem der zeitbestimmenden Reaktion vorgelagerten Gleichgewichte zu

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157; 36 (1915), 211 und 237; 37 (1916), 191.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1157 und insbesondere 1170 ff.

$$[J_3 O'_2] = k_1 \frac{[J'_3]^3}{[J']^6} [OH']^4, \quad (2)$$

wenn das Jod als  $J'_3$  vorliegt, und zu

$$[J_3 O'_2] = k_2 \frac{[J_2]^3}{[J']^3} [OH']^4, \quad (3)$$

wenn das Jod in Form von  $J_2$  vorhanden ist.

Setzt man diese Werte in die Gleichung (1), so erhält man

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = k k_1 \frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J']^6} = K_c \frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J']^6}, \quad (4)$$

beziehungsweise

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = k k_2 \frac{[J_2]^3 [OH']^4}{[J']^3} = K'_c \frac{[J_2]^3 [OH']^4}{[J']^3}, \quad (5)$$

welche Zeitgleichung miteinander durch die Beziehung

$$\frac{K_c}{K'_c} = k_0^3, \quad (6)$$

wo  $k_0$  die Konstante des Trijodiongleichgewichtes

$$k_0 = \frac{[J_2][J']}{[J'_3]} \quad (7)$$

bedeutet, verknüpft sind.

Angenommen nun, es seien  $J_2$  und  $J'_3$  in analytisch vergleichbaren Mengen nebeneinander im Gleichgewichte. Ferner sei  $s$  die analytische Konzentration des Jodids, das als vollkommen dissoziiert betrachtet sei, und  $i$  die des Jods. Der Bruchteil  $\alpha$  des Jods sei als  $J'_3$ , der Rest als  $J_2$  zugegen. Dann ist

$$\left. \begin{aligned} [J'] &= s - \alpha i, \\ [J_2] &= i - \alpha i, \\ [J'_3] &= \alpha i. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ferner muß sein

$$\frac{(i - \alpha i)(s - \alpha i)}{\alpha i} = k_0, \quad (9)$$

woraus sich ergibt

$$\alpha i = \frac{1}{2} \cdot (i+s+k_0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}. \quad (10)$$

Setzt man die Werte aus Gleichung (8) in Gleichung (3), so wird

$$[J_3O_2'] = k_2 \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3} [OH']^4, \quad (11)$$

und weiters durch Einsetzung von  $[J_3O_2']$  aus (11) in (1)

$$\begin{aligned} \frac{d[JO_3']}{d\vartheta} &= k k_2 \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3} [OH']^4 \\ &= K_c' \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3} [OH']^4. \end{aligned} \quad (12)$$

Zur weitestmöglichen Vereinfachung der ohnehin sehr verwickelten Verhältnisse wurden die Bedingungen im Experimente derart gewählt, daß  $i$ ,  $s$  und  $[OH']$  als konstant angenommen werden konnten. Es wurde also die konstante Geschwindigkeit

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = R \quad (13)$$

gemessen. Setzt man diese und  $\alpha i$  aus (10) und  $K_c'$  aus (6) in Gleichung (12) ein, so erhält man die Beziehung

$$R = \frac{K_c}{k_0^3} \cdot \left\{ \frac{i - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2} \sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}}{s - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2} \sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}} \right\}^3 [OH']^4. \quad \dots(14)$$

In dieser Gleichung sind die Konzentrationen  $i$ ,  $s$  und  $[OH']$  aus den Versuchsbedingungen,  $K_c$  aus der Kinetik der Reaktion  $J_3' \rightarrow JO_3'$  (Mitteilung 5) bekannt.  $R$  wird aus der Kinetik der Reaktion  $J_3' + J_2 \rightarrow JO_3'$  gemessen. Es ist somit alles bis auf die Konstante  $k_0$  des Trijodiongleichgewichtes bekannt, so daß sich letztere aus (14) also aus Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen läßt.

Im Hinblick auf die Form der Gleichung (14) wird man natürlich in der Praxis anders vorgehen. Man wird  $k_0$  als bekannt annehmen und zusehen, ob sich  $K'_c$  aus

$$R = K'_c \left\{ \frac{i - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2} \sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}}{s - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2} \sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}} \right\}^3 [\text{OH}]^4 \quad \dots(15)$$

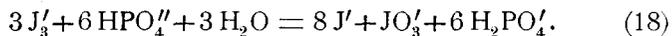
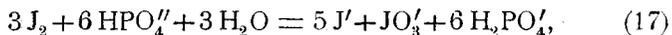
konstant — also unabhängig von den Konzentrationen  $i$ ,  $s$  und  $[\text{OH}]$  — und ferner übereinstimmend mit

$$K'_c = \frac{K_c}{k_0^3} \quad (16)$$

ermittelt.

Führt man diese Probe für zwei oder mehrere Temperaturen aus, so kann man den Temperaturkoeffizienten von  $K'_c$  ermitteln und aus diesem und dem von  $K_c$  die Wärmetönung der Trijodionbildung nach der in Mitteilung 8 entwickelten Formel berechnen.

Zur Konstanthaltung der Alkalinität diene das Puffergemisch von primärem und sekundärem Natriumphosphat. Es verlaufen in diesen Reaktionsgemischen nebeneinander die Reaktionen



Um von den Hilfsgrößen, deren Fehler nach hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, nach Möglichkeit unabhängig zu sein, wurde dem Zeitgesetz (5) folgende Form gegeben

$$\frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = k'_c \frac{[\text{J}_2]^3 [\text{HPO}_4'']^4}{[\text{J}']^3 [\text{H}_2\text{PO}_4']^4}, \quad (19)$$

wo  $k'_c$  und  $K'_c$  miteinander durch die Wasserkonstante und die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure in bekannter Weise verknüpft sind.

Bei den gewählten Anfangskonzentrationen und dem Bruchteil, zu welchem der Ablauf der Reaktion messend verfolgt wurde, waren die Bedingungen für die Konstanz von  $R$

nur annähernd erfüllt. Diesem Umstand wurde genau so wie in Mitteilung 9 durch eine entsprechende Korrektur Rechnung getragen. Bezeichnen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  die Anfangskonzentrationen von  $J_2$ ,  $J'$ ,  $HPO_4''$  und  $H_2PO_4'$ , und  $x$  die zur Zeit  $\vartheta$  gebildete Jodatmenge, so nimmt die Gleichung (19) die Form<sup>1</sup> an

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k'_c \frac{(a-x)^3(c-x)^4}{(b+x)^3(d+x)^4}. \quad (20)$$

Wenn man diese Gleichung im gegebenen Falle anwendet, setzt man voraus, daß alles Jod als  $J_2$  vorhanden sei. Das trifft nun nicht zu. Weil es sich aber nur um die Ermittlung eines kleinen Korrektionsgliedes handelt, ist die vereinfachende Annahme ohne weiteres zulässig. Alsdann ist die korrigierte konstante Geschwindigkeit

$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{x_0}{\vartheta} = \lim_{x=0} \frac{x}{\vartheta} = \lim_{x=0} R = \\ &= \lim_{x=0} k'_c \frac{(a-x)^3(c-x)^4}{(b+x)^3(d+x)^4} = k'_c \frac{a^3 c^4}{b^3 d^4} \end{aligned} \quad (21)$$

und sie berechnet sich, indem man

$$k'_c \vartheta = \int_0^x \frac{(b+x)^3(d+x)^4}{(a-x)^3(c-x)^4} dx = \int_0^x f(x) dx$$

<sup>1</sup> Bei dieser Gelegenheit möge eine die Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten betreffende, in Mitteilung 8 gemachte Angabe richtiggestellt werden. Es heißt dort (p. 1202), daß für jede Reihe der nach der Sprungformel zu berechnenden Koeffizienten die Partialbruchzähler von neuem berechnet werden müssen. Das ist nicht richtig. Bezeichnen nämlich  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  usw. die Konzentrationen zur »Mischzeit«, so gelten für beliebig gewählte Anfangskonzentrationen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  usw. die Relationen  $a = a_0 \mp x$ ,  $b = b_0 \mp x$  usw. Setzt man diese Werte in die Partialbruchzähler ein, so hebt sich das  $x$  heraus, d. h. alle Partialbruchzähler lassen sich als Funktionen lediglich der Konzentrationen  $a_0$ ,  $b_0$  usw. darstellen. Es können daher die einmal berechneten Partialbruchzähler für alle Koeffizientenberechnungen verwendet werden. Um die Rechenarbeit zu vereinfachen, wird man daher für die »Mischzeitkonzentrationen« nach Möglichkeit runde Werte wählen und aus letzteren die Partialbruchzähler berechnen.

entwickelt nach

$$k'_0 \vartheta = x f(0) + \frac{1}{2!} x^2 f'(0) + \frac{1}{3!} x^3 f''(0) + \dots$$

und beide Seiten der Gleichung mit  $a^3 c^4 / b^3 d^4$  multipliziert, wodurch man bekommt

$$x_0 = x + \alpha x^2 + \beta x^3 + \dots, \quad (22)$$

worin bedeutet

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{3}{2a} + \frac{3}{2b} + \frac{2}{c} + \frac{2}{d}, \\ \beta &= \frac{2}{a^2} + \frac{3}{ab} + \frac{4}{ac} + \frac{4}{ad} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{bc} + \frac{4}{bd} + \\ &\quad + \frac{10}{3c^2} + \frac{16}{3cd} + \frac{2}{d^2}. \end{aligned} \right\} (23)$$

In der Mehrzahl der Fälle war bereits das dritte Glied  $\beta x^3$  verschwindend klein und gegenüber  $x + \alpha x^2$  zu vernachlässigen. Die bessere Konstanz von  $R_0$  gegenüber dem unkorrigierten  $R$  geht aus allen Versuchen hervor. Nur bei den sehr langsamen Reaktionen, deren Messung über längere Zeit ausgedehnt werden mußte, zeigte auch das  $R_0$  einen Gang, der zum Teil durch Jodverflüchtigung erklärt werden kann. Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde hierauf Bedacht genommen. Bei einem der Versuche wird die Berechnung von  $R_0$  als Beispiel durchgeführt.

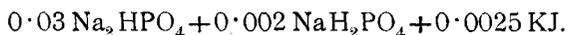
Was die Methode der experimentellen Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Reaktionsgemisch, von welchem 5 l hergestellt wurden, wurde aus Jodwasser und den Lösungen von KJ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , die vor dem Vermischen auf die Temperatur des Thermostaten gebracht wurden, bereitet. Die Angaben am Kopf der folgenden Messungen bedeuten wieder Grammformelgewichte pro Liter. Zur Analyse wurde der Reaktionslösung mit Hilfe eines Hebers eine Probe von 1 l entnommen und diese rasch in ein Becherglas gegossen — hier Zeitabnahme — in welchem sich so viel 0·1 norm. Thio-

sulfat befand, daß dieses hinreichte, die Hauptmenge des vorhandenen Jods abzusättigen. Durch die Wegnahme des Jods und die damit verbundene Vermehrung des Jodions wird die Jodatbildung praktisch vollkommen zum Stillstand gebracht. Alsdann wurde die Titration des Jods mit 0·1 norm. Thio-sulfat fortgesetzt und mit 0·01 norm. Thiosulfat und unter Anwendung von Stärke als Indikator zu Ende geführt. Der Verbrauch an Thiosulfat — im folgenden immer in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro Liter Reaktionsgemisch angegeben — entspricht der Menge von freiem Jod und Trijodid. Hernach wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das nunmehr ausgeschiedene Jod, das dem gebildeten Jodat äquivalent ist, mit 0·01 norm. Thiosulfat gemessen. Die Summe aus »Jod« + »Jodat« muß bei den einzelnen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen konstant sein.

Die erste Probe wurde sofort nach dem Vermischen gezogen und die gefundene Jodatmenge als von vornherein vorhanden angenommen und dementsprechend bei der Berechnung von  $x$  von dem gefundenen Jodat in Abzug gebracht. Die Zeit  $\vartheta$  ist in Minuten angegeben.

### Versuche bei 20°.

#### 1. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	115·2	0	0	—	0	—
46	112·9	0·60	0·60	0·0130	0·61	0·0133
188	110·5	1·93	1·93	0·0103	2·04	0·0108
						0·0120

#### 2. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	82·0	1·17	0	—	0	—
28	80·4	2·95	1·78	0·0635	1·90	0·0680
80	76·8	5·88	4·71	0·0590	5·57	0·0696
						0·0688

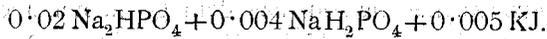
## Versuche bei 25°

## 3. Versuch.

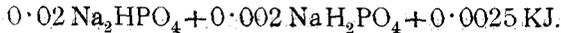


$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	137·2	0·80	0	—	0	—
66	131·0	2·97	2·17	0·033	2·30	0·035
98	134·1	3·91	3·11	0·032	3·37	0·034
154	139·0	5·10	4·35	0·028	4·86	0·032
						0·034

## 4. Versuch.

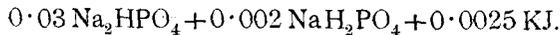


$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	251·9	1·30	0	—	0	—
1522	250·7	1·70	0·40	0·00026	0·40	0·00026

5. Versuch.<sup>1</sup>

$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	197·6	1·00	0	—	0	—
50	192·3	5·05	4·05	0·081	4·46	0·0892
83	191·3	7·44	6·44	0·078	7·52	0·0905
113	189·4	9·35	8·35	0·074	10·21	0·0904
						0·0900

## 6. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	139·0	1·55	0	—	0	—
16	134·0	3·50	1·95	0·122	2·05	0·128
36	131·1	5·50	3·95	0·110	4·36	0·121
51	132·4	6·95	5·40	0·106	6·17	0·121
						0·123

$$^1 a = 198,$$

$$\alpha = 0\cdot0236,$$

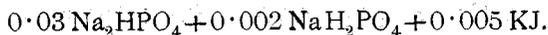
$$b = 0\cdot0025 \times \frac{6}{5} \times 10^5 = 300,$$

$$\beta = 0\cdot000359.$$

$$c = 0\cdot02 \times 10^5 = 2000,$$

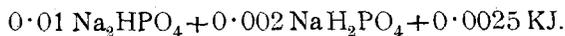
$$d = 0\cdot002 \times 10^5 = 200.$$

## 7. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	195·7	1·65	0	—	0	—
24	198·7	2·00	0·35	0·0146	0·35	0·0147
141	197·4	3·45	1·80	0·0128	1·87	0·0133
1069	182·9	11·10	9·45	0·0089	11·54	(0·0108)
						0·0140

## 8. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	128·2	1·60	0	—	0	—
1060	122·2	4·15	2·55	0·00241	2·74	0·0026

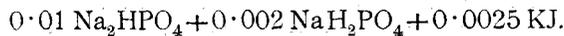
## Versuche bei 30°

## 9. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	162·2	3·50	0	—	0	—
50	153·0	14·20	10·70	0·214	14·07	0·281
98	141·8	20·50	17·00	0·174	26·43	(0·270)
135	140·2	24·00	20·50	0·152	34·58	(0·256)
						0·281 <sup>1</sup>

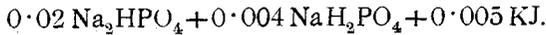
## 10. Versuch.



$\vartheta$	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	197·6	1·20	0	—	0	—
54	192·9	4·45	3·25	0·0602	3·51	0·0650
113	187·9	6·80	5·60	0·0495	6·41	(0·0567)
177	184·7	9·30	8·10	0·0458	9·85	(0·0559)
						0·0650 <sup>1</sup>

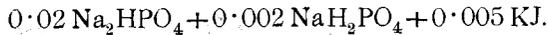
<sup>1</sup> Bei diesen raschen Reaktionen und weitgehendem Reaktionsablauf sind bei großen Werten von  $x$  mehr als drei Glieder der Reihe (22) notwendig. Es wurde daher nur das erste  $R_0$  im Mittel berücksichtigt.

## 11. Versuch.



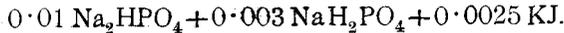
§	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	192·4	0	0	—	0	—
125	190·7	0·73	0·73	0·0058	0·74	0·0059
322	192·3	0·95	0·95	0·0030	0·97	0·0030
1262	183·9	2·08	2·08	0·0017	2·15	0·0017
						0·0035

## 12. Versuch.



§	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	182·9	0	0	—	0	—
82	185·6	1·77	1·77	0·0216	1·84	0·0224
132	183·6	2·38	2·38	0·0180	2·50	0·0190
192	182·0	3·47	3·47	0·0180	3·73	0·0194
						0·0204

## 13. Versuch.



§	Jod	Jodat	$x$	$R$	$x_0$	$R_0$
0	169·8	0·85	0	—	0	—
180	166·7	2·71	1·86	0·0103	1·93	0·0107
352	163·8	3·70	2·85	0·0081	3·02	0·0086
1294	142·6	8·33	7·48	0·0058	8·68	0·0067
						0·0096

In der folgenden Übersicht findet man die einzelnen Zeitversuche zusammengestellt und den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k'_c$  auf seine Konstanz geprüft. Weil alle Fehler nach hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, wurde nicht  $k'_c$ , sondern die vierte Wurzel des Koeffizienten, und zwar nach

$$\sqrt[4]{k'_c} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{HPO}_4'']} \sqrt[4]{R \left\{ \frac{s-\alpha i}{i-\alpha i} \right\}^3} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{HPO}_4'']} \sqrt[4]{R \left\{ \frac{[\text{J}']}{[\text{J}_2]} \right\}^3} \quad (24)$$

berechnet. Für  $10^3 k_0$  wurden die Werte benützt: 1·17 (20°), 1·30 (25°) und 1·44 (30°). Die Werte von  $i$  und  $R$  der Versuche sind auf Mole/Liter als Einheit reduziert. Die Reduktion erfolgt durch Division der Versuchszahlen durch  $2 \times 10^5$ , beziehungsweise  $6 \times 10^5$ .



Die Konstanz der Koeffizienten ist eine leidliche. Eine bessere war im Hinblick auf den Grenzgesetzcharakter der Zeitgleichungen (4) und (5) von vornherein nicht zu erwarten. Bei der Berechnung der Mittelwerte für die einzelnen Temperaturen wurden die  $k'_c$ , die sich aus den kleinsten Werten von  $R$  ergaben, weggelassen. Letztere sind am unsichersten und die aus ihnen berechneten  $k'_c$  — in der Übersicht eingeklammert — zeigen auch die größte Abweichung vom Mittelwerte.

Um aus dem Koeffizienten  $k'_c$  für 25° die Konstante  $K'_c$  der Zeitgleichung (5) zu berechnen, benötigt man die Wasserkonstante für diese Temperatur — sie wurde zu rund  $10^{-14}$  angenommen — und die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe. Letztere wurde vor kurzem von L. Michaelis und T. Garmendia<sup>1</sup> nach der Gaskettenmethode zu  $0.88 \times 10^{-7}$  neu ermittelt. Hieraus berechnet sich

$$K'_c = \left( \frac{0.00688 \times 0.88 \times 10^{-7}}{10^{-14}} \right)^4 = 1.35 \times 10^{19}. \quad (25)$$

Aus dem seinerzeit festgelegten Werte  $K_c$  des Zeitgesetzes (4) und der Konstante  $k_0$  des Trijodiongleichgewichtes folgt andererseits nach Gleichung (6)

$$K'_c = \frac{K_c}{k_0^3} = \frac{7.7 \times 10^{10}}{(1.3 \times 10^{-3})^3} = 3.5 \times 10^{19}. \quad (26)$$

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Potenzierung aller Fehler eine ganz ausgezeichnete. Somit wäre das Trijodiongleichgewicht aus der Kinetik der Reaktionen  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  und  $J_2 + J'_3 \rightarrow JO'_3$  ermittelt.

Der Temperaturkoeffizient für 10° berechnet sich aus den Versuchen zu

41	zwischen	20°	und	25°,
57	»	25	»	30
48	»	20	»	30

er ist also jedenfalls von der Größenordnung 50.

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr., 67 (1914), 431.

Aus diesem Koeffizienten  $\tau'_c = 48$  und dem Temperaturkoeffizienten  $\tau_c$  läßt sich die Wärmetönung  $U$  der Reaktion



berechnen. Zu diesem Zwecke muß  $\tau_c$  auf den für Monophosphat-Biphosphatlösungen geltenden Wert reduziert werden. Nimmt man die Neutralisationswärme zu 137 Ostwald'sche Kalorien an und ferner nach den Versuchen von Michaelis und Garmendia  $-15.6$  für die zweite Dissoziationswärme der Phosphorsäure, so folgt



ein Wert, der seiner Größe nach wesentlich nur durch die Neutralisationswärme bestimmt wird.

Aus dieser Komplexbildungswärme und dem Laugenwert  $5.13$  für  $\tau_c$  (vgl. Mitteilung 8) berechnet sich der Phosphatwert von  $\tau_c$  nach

$$\log \frac{\tau_c}{5.13} = \frac{4 \times 121.4}{406}$$

zu  $\tau_c = 80.6$ . Dieser Temperaturkoeffizient für  $10^\circ$  ist experimentell noch nicht gemessen worden, aber nach den bisher gemachten und in den Mitteilungen 5, 6 und 8 niedergelegten Erfahrungen besteht kein Zweifel, daß er sich auch experimentell verifizieren lassen wird.<sup>1</sup>

Endlich berechnet sich aus  $\tau_c$  und  $\tau'_c$  die Trijodionbildungswärme  $U$  nach

$$\log \frac{\tau_c}{\tau'_c} = \log \frac{80.6}{48} = \frac{3U}{406}$$

zu

$$U = 30.5. \quad (28)$$

Aus statischen und kalorimetrischen Messungen (vgl. Mitteilung 7) berechnet sich  $U = 37.5$ , also dieselbe Größenordnung.

<sup>1</sup> Die experimentelle Überprüfung soll später und in einem anderen Zusammenhang folgen.

Sonach erscheinen alle Gleichgewichte zwischen den Jodoxydationsstufen Jodid, Trijodid, Jod, unterjodige Säure und Jodat und die zugehörigen Wärmetönungen, welche bisher aus analytischen, elektromotorischen, kalorimetrischen und Leitfähigkeitsmethoden oder aus Verteilungsversuchen bekannt geworden sind, nunmehr auch auf rein kinetischem Wege hergeleitet. Die in Mitteilung 10 niedergelegten Untersuchungen lassen dasselbe Ergebnis auch für das Brom voraussehen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion untersucht und das Zeitgesetz der Reaktion  $J_2 \rightarrow JO'_3$  ermittelt. Aus letzterem und dem der Reaktion  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  wurden das Trijodiongleichgewicht und die zugehörige Wärmetönung in Übereinstimmung mit den bekannten Werten berechnet.