

## Über den Verlauf der Reaktion zwischen Perjodat und Wasserstoffsperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London, und J. Ziffer.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Zwischen dem Zeitpunkt der experimentellen Ausarbeitung der genannten Reaktion und dem der nunmehrigen Publikation liegt ein Zeitraum von mehr als ein Vierteljahrhundert<sup>1</sup>. Damals hat Herr *J. Ziffer* unter meiner Leitung ein außerordentlich umfangreiches Material — ich zähle mehr als 200 Versuche — mit großer Gewissenhaftigkeit und nie

---

<sup>1</sup> In dem Geschehisse, das dieser Untersuchung widerfuhr, spiegeln sich ein klein wenig die Wirrnisse unserer Zeit. Noch vor Errichtung des Institutes für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien (1923) wurde die Arbeit in den Jahren 1921 und 1922 von *J. Ziffer* als Dissertation zur Erreichung des philosophischen Doktorgrades der Universität Wien in dem von mir geleiteten „Notlaboratorium Arsenal der Technischen Hochschule“ durchgeführt, jener provisorischen Arbeitsstätte, die die Studierenden aufnahm, die am ersten Weltkrieg teilgenommen hatten und nun, sich dem Studium der Chemie widmend, infolge des Andranges im Hauptgebäude nicht Aufnahme finden konnten. Über die Umriss der Arbeit, unter Ausschluß jeglicher numerischer Daten, berichtete ich kurz auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck (1924), sonst aber ruhte sie in meinem Faszikel „Aufklärungsbedürftige Untersuchungen“, abgesehen von den oben erwähnten, immer wieder erneuten Versuchen zu ihrer Klarstellung. Dieses Faszikel sandte ich vor meiner Flucht aus Österreich (1939) nach England, und hier wartete es auf ruhigere Zeiten, als der zweite Weltkrieg ausbrach und mich der theoretischen Arbeit völlig entzog. Im Jahre 1940 schlug eine Bombe ein und zerstörte meinen gesamten, wohlgehüteten „wissenschaftlichen Besitz“ — mit einziger Ausnahme der einen Mappe, die *Ziffers* Arbeit enthielt; auch diese wurde arg beschädigt, doch blieben die Tabellen und Aufzeichnungen lesbar. — Über den Verbleib meines lieben, sehr geschätzten Mitarbeiters *Ziffer* ist mir leider nichts bekannt; ihm sei für seine ausgezeichnete Mitarbeit bestens gedankt. — Eine Reihe von Vorarbeiten war von Herrn *E. Epler* mit großer Umsicht durchgeführt worden; auch ihm gilt mein Dank und meine Erinnerung.

erlahmendem Interesse zusammengetragen, das der theoretischen Fundierung harrt — und noch heute harrt. Sooft ich in der Zwischenzeit versuchte, erworbene kinetische Erfahrungen zugunsten des genannten Problems zu nutzen, erwiesen sich diese Versuche als vergeblich. Nun ließen die tieferen Einblicke in die Kinetik der Oxydations- und Reduktionsvorgänge und insbesondere in die der Wasserstoffsuperoxyd Reaktionen, wie diese seither gewonnen wurden, erneut hoffen, dem reichen experimentellen Zahlenmaterial, das wir über die Umsetzung zwischen Überjodsäure und Wasserstoffsuperoxyd erhalten hatten, eine theoretische Grundlage zu geben, doch auch diese Erwartung trügte. So seien denn die Daten in außerordentlich gekürzter Form, lediglich soweit sie den Verlauf der genannten Reaktion erkennen lassen, einfach registriert; einige Bemerkungen über die Gründe, die die Schwierigkeit der Sachlage bedingen dürften, seien angeschlossen.

Behufs zeitlicher Verfolgung des in Rede stehenden Systems bedarf es zumindest<sup>2</sup> der zeitlichen Verfolgung seiner beiden Komponenten<sup>3</sup>, da Jodatbildung unter stöchiometrischer Freisetzung von Sauerstoff von einem Überschuß an entwickeltem Sauerstoff begleitet sein kann.

<sup>2</sup> Siehe weiter unten.

<sup>3</sup> Zur analytischen Methode der zeitlichen Verfolgung des Reaktionsverlaufes sei bemerkt [siehe auch *E. Müller* und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2652 (1902); Z. anorg. Chem. **82**, 308 (1913); Z. analyt. Chem. **52**, 755 (1913)]: Sind  $a$  und  $b$  die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd,  $x$  und  $y$  ihre dem Zeitpunkt  $t$  zugeordneten Abnahmen (Mol/l),  $x$  also die Zunahme an Jodat, sind ferner  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , indiziert jeweils mit  $0$  und  $t$ , die Äquivalente nach Zusatz von KJ und Säure ausgeschiedenen Jods vor und nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wege eines bemessenen und in der Folge in Abzug gebrachten Zusatzes von Jod und eines Zusatzes von Alkali [*F. Foerster* und *K. Gyr*, Z. Elektrochem. **9**, 1 (1903); *E. Abel*, Mh. Chem. **28**, 1239 (1907); **34**, 425 (1913)], so ist

$$(\tau_1)_0 = 8a + 2b; \quad (\tau_2)_0 = 8a - 2b,$$

$$(\tau_1)_t = 8(a - x) + 6x + 2(b - y) = (\tau_1)_0 - 2(x + y),$$

$$(\tau_2)_t = 8(a - x) + 6x - 2(b - y) = (\tau_2)_0 - 2(x - y),$$

mithin

$$x + y = \frac{\Delta\tau_1}{2}, \quad x - y = \frac{\Delta\tau_2}{2},$$

wenn mit  $\Delta$  die Titerabnahmen entsprechend dem ersten bzw. zweiten Titrationsvorgange bezeichnet werden, also

$$x = \frac{\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2}{4}, \quad y = \frac{\Delta\tau_1 - \Delta\tau_2}{4}.$$

Liegt praktisch ausschließlich Jodatbildung vor, so ist  $x \doteq y$ ; diese Äquivalenz war bei den in Tabellen I bis 4 angegebenen Versuchen praktisch erreicht. — Die Reagenzien, Perjodat und Jodat in Form ihrer Kaliumsalze, waren durchwegs *Merckscher* Herkunft.

Die letztere Reaktionsweise — begleitende  $H_2O_2$ -Katalyse — läßt sich allerdings unter geeigneten Bedingungen in erheblichen Konzentrationsbereichen so weitgehend zurückdrängen, daß praktisch der Umsatz



allein vorliegt. Soweit zu den nachstehenden Tabellen nichts anderes bemerkt ist, betreffen sie Versuchsbedingungen, unter denen in der Tat

$$-\frac{d(JO_4^-)}{dt} \doteq -\frac{d(H_2O_2)}{dt} \doteq \frac{d(JO_3^-)}{dt} \doteq \frac{d(O_2)}{dt}.$$

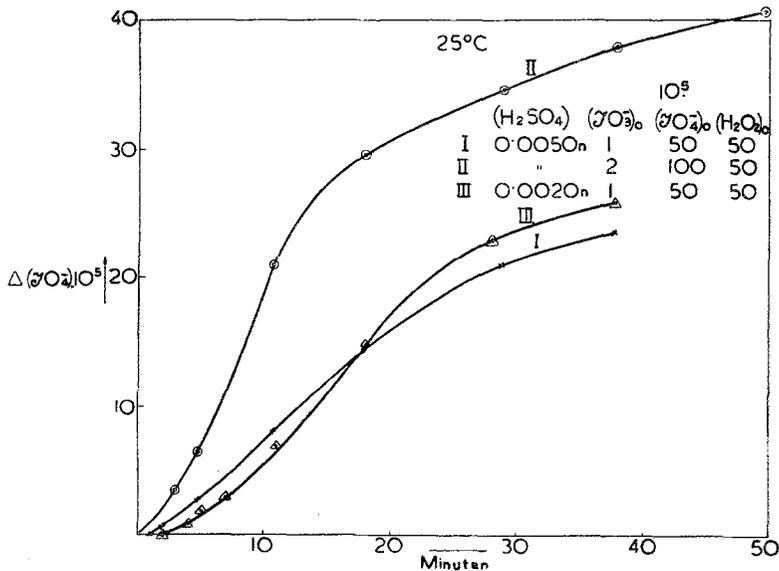


Abb. 1.

Im folgenden seien die wesentlichen Merkmale der sich im System Perjodat—Wasserstoffsperoxyd—Säure abspielenden Vorgänge kurz zusammengefaßt.

Die Reaktion setzt mit positiver Autokatalyse (Abb. 1) ein, und zwar in der Weise, daß im allgemeinen der konvexe Verlauf der  $t-\Delta(JO_4^-)$ -Kurve frühzeitig in konkaven Verlauf übergeht, so daß der Wendepunkt vielfach kaum oder überhaupt nicht merklich wird. Offensichtlich treten den beschleunigenden Effekten verzögernde entgegen, so daß eine autokatalytisch verzögerte positive Autokatalyse vorliegt. Die Induktionsperiode tritt um so schärfer hervor, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Um möglichst definierte und reproduzierbare Anfangsgeschwindigkeiten zu erhalten, empfiehlt sich die Vorlage einer, wenn auch sehr geringen Jodatkonzentration; sie erfolgte bei unseren Versuchen in der Größenordnung  $10^{-5}$  Mole  $JO_3^-$  pro Liter.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in bezug auf den Anteil, der jedem der beiden Reaktionspartner zukommt, im allgemeinen unsymmetrisch (Tabelle 1), wiewohl Konzentrationsbereiche auffindbar sind, innerhalb

Tabelle 1. 25° C.

$(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$	$10^5$ .			
	$(\text{JO}_3^-)_0$	$(\text{JO}_4^-)_0$	$(\text{H}_2\text{O}_2)_0$	$v_0$
0,0100	300	100	300	18,0
		300	100	10,2
		50	500	14,7
		500	50	11,0
0,0050	3	100	200	38,0
		200	100	17,5

derer die Anfangsgeschwindigkeiten  $v_0$  (Mol/l min<sup>-1</sup>; gemessen an der Zunahme  $x$  von Jodat) dem Produkte  $(\text{JO}_4^-)_0$   $(\text{H}_2\text{O}_2)_0$  der Anfangskonzentrationen proportional sind (Tabelle 2), auch fanden wir Be-

Tabelle 2. 0° C;  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0100 n$ ;  
 $(\text{JO}_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$ .

$(\text{H}_2\text{O}_2)_0$	$10^5$ .		$\frac{v_0}{(\text{JO}_4^-)_0 (\text{H}_2\text{O}_2)_0}$
	$(\text{JO}_4^-)_0$	$v_0$	
100	25	0,59	23,6
	50	1,45	29,6
	100	2,75	27,5
	200	5,3	26,5
200	25	1,4	28,0
	50	2,6	26,0
	100	5,2	26,0

dingungen, unter denen bei Konstanz von  $(\text{H}_2\text{O}_2)_0$  zwischen  $v_0$  und  $(\text{JO}_4^-)_0$  Proportionalität herrscht (Tabelle 3), im allgemeinen aber

Tabelle 3. 25° C;  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0050 n$ ;  
 $(\text{JO}_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ .

$(\text{H}_2\text{O}_2)_0$	$10^5$ .		$\frac{v_0}{(\text{JO}_4^-)_0} \cdot 10^2$
	$(\text{JO}_4^-)_0$	$v_0$	
100	50	4,3	8,6
	100	9,4	9,4
	200	17,5	8,7

wächst  $v_0$  mit steigender  $\text{JO}_4^-$ - und mit steigender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration weit schneller als proportional diesen Konzentrationen (Abb. 2), wobei durchwegs der Einfluß steigender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration über jenem steigender  $\text{JO}_4^-$ -Konzentration überwiegt. Dieses Verhalten tritt besonders deutlich hervor (Tabelle 4), wollte man den zeitlichen Ablauf dieser stöchiometrisch bimolaren Reaktion nach bimolarer Kinetik berechnen.

Tabelle 4.  
 $25^\circ \text{C}; (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0050 \text{ n.}$   
 $(\text{JO}_4^-)_0 = (\text{H}_2\text{O}_2)_0.$

$t'$	$(\text{JO}_4^-) \cdot 10^5$	$k^4$
0	98	—
7	53	123
14	44	55
24	38	36
52	30	25
97	25	15
197	18,5	14

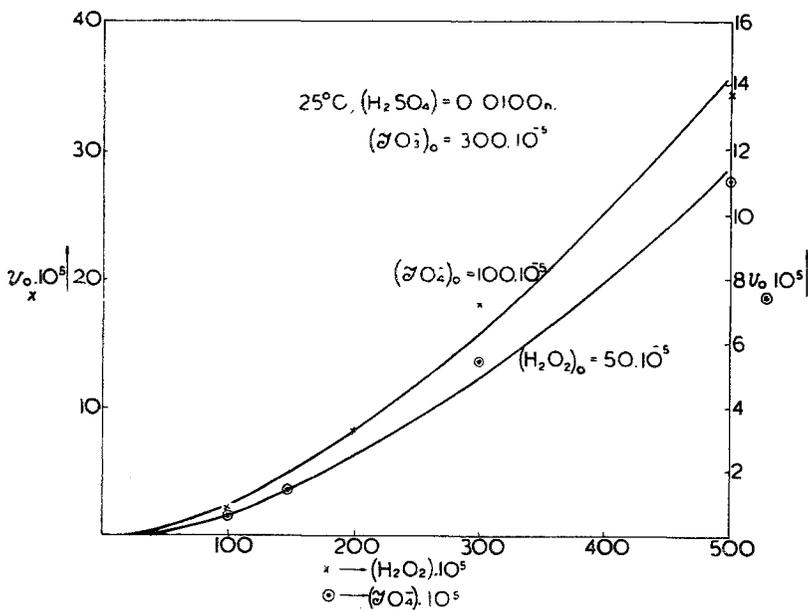


Abb. 2.

Jodatzusatz bremst<sup>5</sup> die Reaktion (Tabelle 5), und zwar in der durch

<sup>4</sup> Differentiell gerechnet.

<sup>5</sup> Daß hier nicht „Elektrolyteinfluß“ vorliegt, wurde durch besondere Versuche erwiesen.

Abb. 3 zum Ausdruck kommenden Weise: mit steigendem Zusatz wird der verzögernde Effekt steigend geringer und strebt einem Grenzwert zu, so daß schließlich ein weiterer Zusatz kaum mehr von Einfluß zu sein scheint.

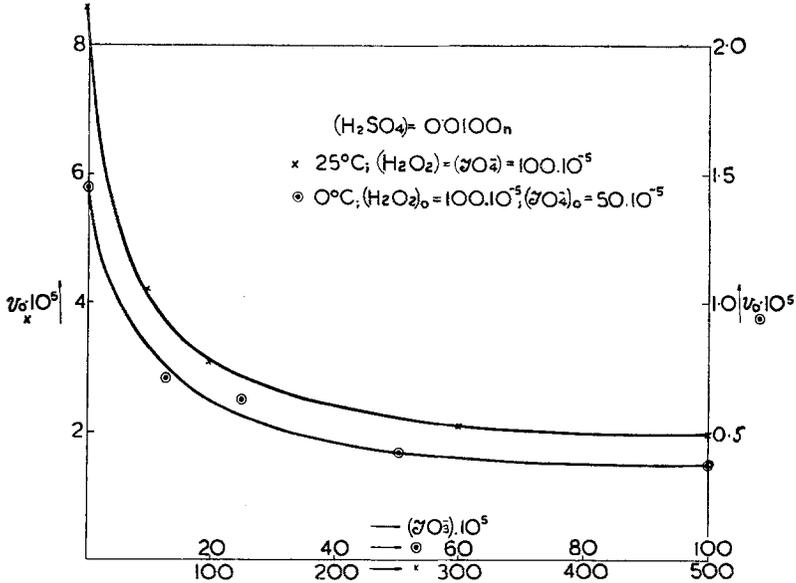


Abb. 3.

Tabelle 5.  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0100 \text{ n}$ .

$10^5$		$10^5$	
$(\text{JO}_3^-)$	$v_0$	$(\text{JO}_3^-)$	$v_0$
$25^\circ\text{C}; (\text{H}_2\text{O}_2)_0 = (\text{JO}_3^-)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$		$0^\circ\text{C}; (\text{JO}_3^-)_0 = 50 \cdot 10^{-5}; (\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$	
2	8,6	1	1,45
50	4,2	13	0,71
100	2,9	25	0,63
300	2,1	51	0,42
500	2,0	100	0,37

Steigende Azidität hat doppelte Wirkung (Tabelle 6 und 7): Verlangsamung der zu Jodat führenden und Beschleunigung der lediglich zu Sauerstoff führenden Reaktion, so daß mit wachsendem Säuretitert die erstere in wachsendem Ausmaße von Wasserstoffsuperoxyd Katalyse begleitet wird. Während, wie bereits hervorgehoben wurde, sich die in Richtung von  $\text{JO}_3^-$  verlaufende Reaktion in weitem Umfange praktisch

Tabelle 6. 25° C;  $(\text{JO}_3^-)_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ ;  $(\text{JO}_4^-)_0 = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$ .

10 <sup>5</sup>		$(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$	$v_0 \cdot 10^5$	Katalyse % <sup>6</sup>	Aufbrauch	
$(\text{JO}_4^-)_0$	$(\text{H}_2\text{O}_2)_0$					
100	100	0,005	9,4	}	} W	
		0,010	8,7			0
		0,025	5,3			}
		0,049	2,6	12		
		0,100	1,8	19		
		1,00	0,42	50		
		5,53	0,2	62		
100	200	0,025	22	19	} P	
		0,049	15	13		
		0,100	11	17		
		0,50	5	62	} W	
		1,00	~ 2	69		
200	100	0,025	16	}	} W	
		0,049	10			0
		0,100	5,5			}
		0,50	4	40		
		1,00	2	46		

isolieren läßt, gilt gleiches nicht für die Katalyse; wenigstens gelang es im erheblich weit gestreckten Bereiche unserer Versuche nicht, im  $\text{JO}_4^- \text{---} \text{H}_2\text{O}_2$ -System bis zu reiner  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Katalyse vorzudringen. Unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen steigt, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, das Ausmaß der Katalyse mit sinkendem Perjodatgehalt; der Jodatbildung ist also hohe Perjodatkonzentration günstig. Der gegenüber  $\text{JO}_4^-$  vordringliche Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ist auch unter den Bedingungen der Tabelle 6 deutlich zu erkennen.

Dies ungefähr sind, in möglichster Kürze zusammengefaßt, die wesentlichsten Ergebnisse, zu denen unsere Untersuchung gelangte.

Man dürfte vorerst in der Annahme kaum fehlgehen, daß es zwei Parallelwege sind, die von Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd zu Jodat und Sauerstoff führen, in bruttogemäßer Ausdrucksweise der „direkte“ Weg, wie er durch obige stöchiometrische Reaktionsgleichung gegeben ist, und weiterhin der indirekte „zweistufige“ Weg, etwa angeschrieben in der Form



<sup>6</sup> Betrag der katalytischen Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Prozenten des ursprünglich vorhandenen; die letzte Kolonne zeigt an, welche der beiden Reaktionskomponenten [ $\text{H}_2\text{O}_2$  (W), bzw.  $\text{JO}_4^-$  (P)] schließlich aufgebraucht war.

<sup>7</sup> *E. Abel* und *A. Fürth*, Z. physik. Chem. **107**, 313 (1923). — *E. Abel* und *R. Siebenschein*, Z. physik. Chem., Cohen-Festband, S. 631 (1927).

Tabelle 7.  $(\text{JO}_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ .  $25^\circ \text{C}$ ;  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,00 \text{ n}$ .

10 <sup>5</sup>		<i>t'</i>	10 <sup>6</sup>	
$(\text{JO}_4^-)_0$	$(\text{H}_2\text{O}_2)_0$		$\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)$	$\Delta(\text{JO}_4^-)$
50	500	1,75	7	6
		5,5	18	13
		13,5	41	24
		28,5	85	30
		54,5	136	36
		83	173	39
		113	200	43
		153	228	44
		205	253	47
		990	978	2
5	479			273
11	654			329
18	744			382
38	866			431
69	911			469
153	949			509
235	961			519
18 Stdn.	982			



Das Vorhandensein von  $\text{J}^-$ -Ionen, infolgedessen das Vorliegen einer über diese führenden Reaktionslinie ergibt sich daraus, daß es in einem Überjodsäure und Wasserstoffsperoxyd enthaltenden System stets zu spurenweiser Jodbildung<sup>9</sup> kommt, die offenbar über  $\text{J}^- + \text{J}^+$  (bzw.  $\text{HJO}) \rightarrow \text{J}_2$  entsteht.

Dem erstgenannten Weg dürfte in Anlehnung an ähnliche Überlegungen<sup>10</sup>, die mir manche Kinetik zu klären schien, der Mechanismus



zukommen, mit den vorgeschalteten Gleichgewichten



<sup>8</sup> E. Abel, Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920). — H. A. Liebhaufsky, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1792, 3499 (1932).

<sup>9</sup> An der Färbung und ihren zeitlichen Schwankungen wahrnehmbar; bei unseren Versuchen schätzungsweise der Konzentration  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$ . Man erkennt, sowie auch aus den weiterhin folgenden Ausführungen, daß exakte Stöchiometrie der Jodatbildungsreaktion niemals vorliegen kann. — Wiewohl eine von vornherein gegebene Vorlage von Jod definierter Konzentration mancherlei Nachteile hätte, würde eine solche, wie ich nachträglich sehe, doch auch Aufschlüsse bringen können.

<sup>10</sup> E. Abel, Mh. Chem. **79**, 178 (1948); **80**, 122 (1949).

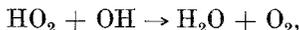
Im Ausmaße der sich anschließenden oxydativen Reaktionenfolge



bzw. im Ausmaße der der vorgenannten  $\text{JO}_3 + \text{HO}_2$ -Reaktion parallelschalteten Rück-Oxydation



gefolgt von



läge  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Katalyse vor. Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Säuregehalt und Jodatbildung einerseits, Katalyse andererseits — keineswegs aber die Gesamtkinetik — würde durch diesen Mechanismus gedeckt erscheinen: mit wachsender  $\text{H}^+$ -Konzentration verschiebt sich das Reaktionsbild zugunsten der letzteren.

Weit weniger durchsichtig liegen die Verhältnisse hinsichtlich des mutmaßlich über  $\text{J}^-$  verlaufenden Stufenweges. Die wesentlichste Schwierigkeit liegt meines Erachtens in der Unsicherheit betreffs der Reaktion, die primär die  $\text{J}^-$ -Lieferung — über  $\text{HJO} + \text{H}_2\text{O}_2$  — besorgt. Da, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, bei unseren Versuchen die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von der Größenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  war und bei den in Betracht gekommenen  $\text{H}^+$ -Konzentrationen der Geschwindigkeitskoeffizient der  $\text{JO}_4^-$ — $\text{J}^-$ -Reaktion von der Größenordnung  $10^{+3}$  ist,<sup>7</sup> so hätte  $[(\text{JO}_4^-)_0 \doteq 10^{-3}]$  die  $\text{J}^-$ -Konzentration die Größenordnung von etwa  $10^{-5}$  nicht wesentlich unterschreiten dürfen, sollte der in Rede stehende Parallelweg mit geschwindigkeitbestimmend gewesen sein. Nun läge es gewiß nahe, eine  $\text{JO}_4^-$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ - oder die  $\text{JO}_3^-$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion<sup>11</sup> für die  $\text{HJO}$ - bzw.  $\text{J}^-$ -Lieferung verantwortlich zu machen, doch verläuft letztere viel zu langsam<sup>11</sup>, um eine  $\text{J}^-$ -Konzentration von der angegebenen Größenordnung innerhalb der Versuchszeit zu gewährleisten, und dies gilt gleicherweise für eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion mit Perjodat, da Reduktion von  $\text{JO}_4^-$  zu  $\text{JO}^-$  über  $\text{JO}_3^-$  führen müßte.

<sup>11</sup> Wir überzeugten uns durch tagelange Versuche, daß im Bereiche unserer Versuchsbedingungen eine Reaktion zwischen  $\text{JO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  praktisch nicht statthat. Seither hat *H. A. Liebhafsky* [*J. Amer. chem. Soc.* **53**, 896 (1931)] die Kinetik der Umsetzung zwischen diesen beiden Partnern zu  $\text{J}_2$  bzw. zu  $\text{HJO}$  eingehend studiert. Demnach würde bei 25° C die Erreichung einer  $\text{J}^-$ -Konzentration von der Größenordnung  $10^{-5}$  unter unseren durchschnittlichen Versuchsbedingungen  $[(\text{JO}_4^-) = (\text{H}_2\text{O}_2) \doteq 5 \cdot 10^{-3}; (\text{H}^+) \doteq 10^{-2}] \frac{10^{-5}}{13 \cdot 10^{-6} (5 \cdot 10^{-3})^2} \doteq 3 \cdot 10^4$  Minuten  $\doteq 20$  Tage, bei 0° C etwa 4 Jahre dauern. — Versuchsweise Annahmen, daß  $\text{JO}_3^-$  nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern mit dem Radikal  $\text{HO}_2$  (siehe S. 592) reagiert, führten nicht zum Ziele. Es ist insbesondere der die Proportionalität unter Umständen weitaus über-

Welche nun auch diese  $J^-$  liefernde Reaktion sein mag, sie ist es sicherlich, die die positive Autokatalyse veranlaßt, mit der die  $JO_4^- - H_2O_2$ -Reaktion einsetzt, wobei sich alsbald, im Zuge der Ausbildung eines „quasi-stationären“ Niveaus der Zwischenprodukte —  $J^-$  und offenbar auch  $J^+$  ( $HJO$ ) —, eine Gegenwirkung bemerkbar machen muß, zu Lasten der Umsetzung zwischen  $J^-$  und dem entstehenden Reaktionsprodukt  $JO_3^-$ .<sup>12 13</sup> Das Ergebnis ist die beobachtete autokatalytische Verzögerung der positiven Autokatalyse, eine Superposition beschleunigender und verlangsamender Effekte. Die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch künstlich zugesetztes Jodat entspringt offenbar der gleichen Ursache, dem  $[J^-]$  vermindern den Einfluß von  $JO_3^-$ .

Im übrigen ist die Lage dieses quasistationären Niveaus keinesfalls nur durch den Widerstreit der beiden genannten Reaktionen bedingt, sondern durch das Neben- und Gegeneinander einer ganzen Reihe von Umsetzungen, die hier nicht näher angeführt seien, weil sie vielfach identisch sind mit jenen, die ich kürzlich<sup>10</sup> für das System Wasserstoffsperoxyd, Jodsäure, Jod ausführlich behandelt habe. Die zusätzliche Gegenwart von Überjodsäure im vorliegenden Falle macht das Reaktionsspiel noch sehr viel komplizierter, und so mag es verständlich sein, daß die Kinetik der Perjodat-Wasserstoffsperoxyd-Reaktion einer weiteren Klarstellung bedarf.

#### Zusammenfassung.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Perjodat und Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung wird auf Grund experimenteller Ergebnisse aufgezeigt. Es werden die maßmäßlichen Hauptzüge ihrer Kinetik erörtert, doch ein allseitig befriedigender Einblick ist zur Zeit nicht gewinnbar.

steigende Einfluß von  $H_2O_2$ , der durch keinen der in weitem Umfange versuchten kinetischen Ansätze gedeckt werden konnte.

<sup>12</sup> Eine Doppelrolle von  $JO_3^-$ , dahingehend, daß  $JO_3^-$  einerseits  $J^-$  liefert, andererseits verbraucht, würde erklären, daß mit steigendem Jodat-zusatz dessen bremsende Wirkung gegen eine Grenze konvergiert (Abb. 3).

<sup>13</sup> Bei dem sich offenbar einstellenden Niveau der  $J^-$ -Konzentration reagiert  $JO_3^-$  in bezug auf letztere Komponente nicht mono-, sondern bimolar [*E. Abel* und *K. Hilferding*, *Z. physik. Chem.* **136**, 186 (1928)]; dieser Sachverhalt erschwert die rechnerische Durchführung plausibel erscheinender kinetischer Ansätze in hohem Maße.