

lich als Ersatz für wasserdichte Stoffe dienen.

Aus dem D. R. P. 122 190 ist eine Vorschrift zur Herstellung von Metallfäden mit Zelluloseumhüllung zu entnehmen. Der Metallfaden kann bestehen aus reinem oder versilbertem Messing, Aluminium oder aus einem anderen Metalle. Die Dicke des Fadens darf zwischen $1/5$ bis $1/20$ mm variieren. Das Verfahren besteht nun darin, den Faden mit großer Geschwindigkeit durch ein Kollodiumbad zu ziehen, welches durch Auflösen von Schießbaumwolle in einer Mischung von Alkohol und Äther erhalten wird. Je nach der Verwendung des Fadens wird die Nitrozelluloseschicht mehr oder weniger stark aufgetragen, was sich durch mehr oder minder häufiges Durchziehen des Fadens durch das Bad regulieren läßt. Das Ausfärben kann in Flotten vorgenommen werden. Das Denitrieren geschieht in der üblichen Weise mit Ammoniumsulfhydrat. Die Zellulose haftet nach dem Trockenprozesse fest an dem Metallfaden, so daß ein einheitliches Gebilde entsteht.

Schließlich möge noch einer Notiz über die Herstellung sogenannter Flachsbaumwolle gedacht werden, welche durch die Literatur²⁰⁾ ging. Es soll angeblich gelungen sein, Flachs in eine baumwollähnliche Faser zu verwandeln, wenn man das Rohmaterial mit Naphtarückständen behandelt. Dieselben sollen die Eigentümlichkeit besitzen, Flachsfasern in einen Zustand überzuführen, der dieselben im Aussehen und in den Eigenschaften der Baumwolle näher bringt. Die Verspinnung des Materials kann auf Baumwollspinnmaschinen vor sich gehen. Es bleibt abzuwarten, wie weit sich diese Angaben bestätigen werden. — Über die Darstellung von künstlicher Baumwolle wurde bereits kurz in dieser Zeitschrift referiert²¹⁾.

Während es bis dahin nur vegetabilische Rohmaterialien waren, welche für die Faser gewinnung herangezogen wurden, darf zum Schluß ein Fall nicht übersehen werden, bei welchem tierische Produkte den Ausgang bilden. Einen Faserstoff zur Herstellung von Gespinnsten, Geweben, Filzen, Preßlingen usw. erhält man aus zerfaserten animalischen Sehnen²²⁾.

Die Sehnen werden zunächst von Haut, Fleisch, Fett befreit, gegerbt, dann getrocknet und bis zur gewünschten Feinheit zerfasert. Dies geschieht durch Kollern,

Pressen, Schlagen, Kratzen, Schneiden, Reißen, Kämmen und Krempeln. Den gewonnenen Faserstoff kann man roh oder gegerbt, gebleicht, gefärbt oder imprägniert für sich allein oder mit vegetabilischen Faserstoffen vermischt, in üblicher Weise zu Gespinnsten verarbeiten. Falls ungegerbter Faserstoff verwendet würde, kann die Gerbung auch in Gestalt des fertigen Gespinnstes vorgenommen werden. Sowohl der Faserstoff selbst als auch die daraus hergestellten Gespinnste besitzen große Zähigkeit und Festigkeit und sind billig herzustellen, da das Ausgangsmaterial einen Abfallstoff der Schlächterei bildet.

(Schluß folgt.)

Die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Salzsäure, eine Reaktion I. Ordnung¹⁾.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium von W. Staedel,
Techn. Hochschule Darmstadt.)

Von E. DAVIDSON.

(Eingeg. d. 1.3. 1905.)

Nachdem in einer früheren Arbeit²⁾ die störende Einwirkung des Sauerstoffs bei der Reaktion zwischen KClO_3 und HCl in Gegenwart von KJ erkannt und gezeigt worden war, wie dieselbe sich ausschalten lasse, stellte ich mir nun die Aufgabe, bei normalem Reaktionsverlauf die Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure zu studieren. Eine aufklärende Arbeit liegt hierüber bis jetzt nicht vor. Die Versuche scheiterten wohl daran, daß bisher die Ursache des unregelmäßigen Verlaufs der Reaktion nicht genügend berücksichtigt wurde. So kommen Ditz und Margosch³⁾ in ihrer Arbeit: „Über den Einfluß der Wasserstoffionen konzentration bei der Einwirkung der Halogenate auf die Halogenide“, speziell beim Chlorat nicht zu Resultaten, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gestatten.

Eine weitere Arbeit von Schlundt und Wärder, die mir nur als Referat⁴⁾ zugänglich war, handelt über die Einwirkung von KJ, KClO_3 und HCl , doch werden hier die Versuche bei einer Temperatur von 100° vorgenommen. Für die rein experimentellen Untersuchungen von Schlund sucht Wärder an der Hand mathematischer Erörterungen mit Hilfe einer Interpolationsformel Beziehungen zwischen Konzentration und Geschwindigkeit herauszufinden. Eine Anwendbarkeit des Guldberg-Wagenseschen Gesetzes wird verneint.

Vorliegende Arbeit wird nun zeigen, daß auf die Zersetzung von KClO_3 durch HCl bei Ausschluß störender Nebenreaktionen und unter Be-

²⁰⁾ Z. f. d. ges. Text.-Ind. 7, 286.

²¹⁾ S. diese Z. 18, 196 (Referat); ferner Industrielle Gesellschaft zu Rouen, Sitzung des Komitees für Chemie vom 10./6. 1904.

²²⁾ D. R. P. 147 164.

¹⁾ Auszug aus der von der Großh. techn. Hochschule zu Darmstadt genehmigten Dissertation 1905.

²⁾ Diese Z. 1904, 1883.

³⁾ Diese Z. 1901, 1082.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 674 u. 20, 625.

dingungen, bei denen die Reaktion sich bequem messend verfolgen läßt, sehr wohl das Massenwirkungsgesetz Anwendung finden kann. Weiterhin erkennt man, wie in dieser Reaktion die völlige Ausnutzung des im KClO_3 aufgespeicherten Sauerstoffs bei gewöhnlicher oder mäßig hoher Temperatur erzielt wird, so daß daraus ohne weiteres die praktische Bedeutung der am Schlusse zusammengefaßten Resultate insbesondere für die analytische Chemie hervorgeht. In einer Reihe von Versuchen stellte ich nun in erster Linie fest, welche Versuchsanordnung die zweckmäßigste sei, und welchen Einfluß die Zeit und Konzentration der Säure auf den Verlauf der Reaktion zwischen KClO_3 , HCl und KJ bei Ausschluß von Sauerstoff habe.

Herstellung der Lösungen und Versuchsanordnung.

Das bei den Versuchen selbst, sowie zum Herstellen der KClO_3 -Lösung zur Verwendung kommende destillierte Wasser war durch Auskochen und Sättigen mit CO_2 von Sauerstoff befreit. Eine $1/10\text{-n. KClO}_3$ -Lösung wurde unter möglichstem Ausschluß von Luft hergestellt und in einer Ab- und Zulaufbürette aufbewahrt, die durch eine vorgelegte alkalische Pyrogallollösung vor Sauerstoffzutritt geschützt war. Zur Verwendung kam konz. HCl vom spez. Gew. 1,12, durch die während kurzer Zeit ein kräftiger Kohlensäurestrom geleitet wurde, um dieselbe von eingeschlossener Luft zu befreien. Das Jodkalium war Jodsäure frei und wurde durchweg in fester Form bei den Versuchen zugegeben. Es genügte hiervon die überschüssige Menge von 1 g, um einen Verlust durch Verdampfung von Jod mit Sicherheit auszuschließen. Die Versuchsanordnung war folgende: In eine trockene, 500 ccm fassende, hohe, mit Glasstopfen verschließbare Meßflasche, in der sich das feste KJ befand, wurde ca. 5 Minuten Kohlendioxyd geleitet. Darauf wurden 10 ccm $1/10\text{-n. KClO}_3$ -Lösung aus der Bürette zugegeben, nochmals kurze Zeit CO_2 eingeleitet und dann mit einer Pipette die jeweilige Menge konz. HCl zugesetzt. Die geschlossene Flasche wurde während der für die Reaktion bestimmten Einwirkungsdauer vor Licht geschützt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Volumen mit sauerstofffreiem Wasser auf 300 ccm gebracht und das ausgeschiedene Jod mit $1/10\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Ein kleiner Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurde mit $1/100\text{-n. Jodlösung}$ zurückgenommen. Es sei hier bemerkt, daß ohne Gefahr für das Endresultat zum Verdünnen das gewöhnliche destillierte Wasser Verwendung finden kann. Ferner wird die Reaktion durch den Zusatz des Verdünnungswassers so sehr verlangsamt, daß, wie ein Versuch gezeigt hatte, nach 60 Minuten eine kaum meßbare Jodausscheidung stattfindet. Da aber die Titration durchweg unmittelbar nach dem Verdünnen vorgenommen wurde, so darf man hier praktisch die Reaktion als zum Stillstand gekommen ansehen.

Zur besseren Übersicht gebe ich in den Versuchen das bei der Reaktion ausgeschiedene Jod in Prozenten der theoretisch zu erwartenden Menge an, indem 10 ccm $1/10\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die zur

Bindung des bei normalem Verlauf aus 10 ccm $1/10\text{-n. KClO}_3$ erhältlichen freien Jods erforderlich sind, gleich 100 gesetzt wurden.

Einfluß der Säurekonzentration bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei Einhaltung der oben geschilderten Versuchsanordnung konnte festgestellt werden, daß bei Anwendung von 50 ccm HCl die Reaktion bereits nach 5 Minuten ihr Ende erreicht und selbst bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden der theoretische Wert an freiem Jod nicht überschritten wird. Setze ich weniger HCl zu, so muß die Einwirkungsdauer entsprechend erhöht werden, z. B. werden bei Anwendung von 20 ccm konz. HCl nach 10 Minuten 93%, nach 30 Minuten 97% und nach 60 Minuten 100% Jod in Freiheit gesetzt. 10 ccm HCl bewirken nach 10 Minuten nur eine Jodausscheidung von 30,5%. Diese Versuchsreihe, von der nur einige Resultate herausgegriffen sind, zeigt also, daß sich durch geringeren Zusatz von HCl die Reaktion beliebig verlangsamen läßt, und somit die Möglichkeit vorliegt, den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen. Die bisherigen Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen, die immerhin beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch sehr von der Temperatur abhängig, und müssen die Versuche zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Temperatur ausgeführt werden.

Verlauf der Reaktion zwischen KClO_3 und HCl in Abwesenheit von KJ .

Bevor jedoch zu dieser Versuchsreihe übergegangen wird, sei erwähnt, daß experimentelle Untersuchungen angestellt wurden, um zu sehen, ob das zur Verwendung kommende KJ in den inneren Mechanismus der Reaktion eingreift, oder ob es lediglich zugesetzt werden muß, um die Titration des ausgeschiedenen Chlors zu erleichtern. Zu diesem Zwecke wurde das KJ nach Beendigung der Reaktion zwischen KClO_3 und HCl zugefügt, indem man das KJ in ein dünnwandiges Gläschen einschmolz und dasselbe nach Ablauf der jeweiligen Einwirkungsdauer zertrümmerte. Selbstverständlich wurde auch hier unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet. In einigen Versuchen fand 1 g festes KJ zum Einschmelzen Verwendung, und wurde nach dem Zertrümmern des Gläschen das Verdünnungswasser schnell zugegeben. Bei schwankenden Resultaten konnte bei dieser Arbeitsweise doch fast das Ende der Reaktion erreicht werden. Bessere Resultate erhielt man indessen, als 1 g KJ , gelöst in ca. 30 ccm H_2O , eingeschmolzen wurde; es ist das leicht erklärlich, da zweifellos die Lösung des KJ sich mit dem Cl leichter und schneller umsetzt. Diese Arbeitsweise bringt aber noch den weiteren Vorteil mit sich, eine Einwirkung des KJ , falls wirklich eine solche im Augenblick seines Zusammenkommens mit dem Reaktionsgemisch stattfinden sollte, sehr stark zurückzudrängen. Denn meine frühere Arbeit hatte gezeigt, daß bereits ein geringer Zusatz von H_2O die Reaktion sehr verlangsamt.

Es werden aus dem Gemisch von 10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ}$ (in ca. 30 ccm H_2O gelöst und eingeschmolzen) + 50 ccm HCl nach 20 Minuten 99,8% Jod ausgeschieden. Es sei kurz erwähnt, daß bei diesem Versuche nach Zertrümmern des Gläschens und vor Zugabe des Verdünnungswassers wiederholt kräftig durchgeschüttelt wurde, um alles Cl zu absorbieren. Auch in Versuchen mit weniger HCl (20 und 30 ccm) werden Werte erhalten, die der Theorie recht nahe kommen, z. B. werden abgeschieden aus dem Gemisch von 10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ}$ (in ca. 30 ccm H_2O gelöst und eingeschmolzen) + 30 ccm HCl nach 60 Minuten 99,5% Jod. Allerdings ist im Vergleich mit den Versuchen, in denen das KJ von vornherein dem Gemisch zugesetzt wurde, hier eine längere Einwirkungsdauer erforderlich. Die Gegenwart von KJ beschleunigt daher wohl den Reaktionsverlauf, doch zeigt diese Versuchsreihe, daß dessen Anwesenheit lediglich erforderlich ist, um das flüchtige Cl zurückzuhalten.

Versuche mit As_2O_3 .

Eine weitere Bestätigung, daß KJ bei der Reaktion nicht erforderlich ist, gab mir die folgende Versuchsreihe, in der das bei der Zersetzung von KClO_3 durch HCl ausgeschiedene Cl durch Titration mit As_2O_3 bestimmt wurde. Veranlassung zu dieser Arbeitsweise gab der Umstand, daß KJ nur bei gänzlichem Ausschluß von Sauerstoff mit Vorteil Verwendung finden kann, während anzunehmen war, daß hier von jeder Vorsichtsmaßregel in dieser Hinsicht vorerst Abstand genommen werden könnte.

Die Versuchsanordnung war folgende:

10 ccm KClO_3 -Lösung und 10 ccm (= 13,82 ccm $1/10\text{-n}$) einer wässrigen As_2O_3 -Lösung wurden mit der jeweiligen Menge konz. HCl (1,12) versetzt, die Zeit notiert und das Gemisch bei geschlossenem Reaktionsgefäß sich selbst überlassen. Nach Ablauf der gewünschten Einwirkungsdauer wurde das Volumen mit destilliertem H_2O auf 300 ccm gebracht, die Säure durch NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert mit 1 Tropfen HCl wieder sauer gemacht und nun mittels Bicarbonat übersättigt. Der Überschuß an As_2O_3 wurde mit $1/10\text{-n}$. Jodlösung gemessen. Die Differenz zwischen den anfänglich zugesetzten, auf $1/10\text{-n}$. umgerechneten und den am Schluß durch Titration mit $1/10\text{-n}$. Jodlösung

ermittelten ccm As_2O_3 ergibt die Menge arseniger Säure, die durch das Chlorat zu Arsenäsäure oxydiert wurde, wobei 10,0 ccm, die sich bei normalem Reaktionsverlauf ergeben müssen, gleich 100% KClO_3 gesetzt wurden.

Es verbrauchen 10 ccm $\text{KClO}_3 + 50$ ccm HCl nach:

$$\begin{array}{ll} 10 \text{ Min.} & 9,86 \text{ ccm } 1/10\text{-n. } \text{As}_2\text{O}_3 = 98,6\% \text{ KClO}_3 \\ 20 \text{ " } & 10,04 \text{ " } " = 100,4\% \text{ " } \\ 120 \text{ " } & 9,97 \text{ " } " = 99,7\% \text{ " } \end{array}$$

Bei Anwendung einer genügenden Menge HCl geht demnach die Reaktion zu Ende, und der berechnete Wert wird bei längerer Einwirkungsdauer nicht überschritten. Doch zeigten weitere Untersuchungen, daß auch hier bei Anwendung eines großen Überschusses an As_2O_3 oder bei einer Temperatur von 50° Werte erhalten wurden, die höher lagen, als das angewandte KClO_3 erwarten ließe. Wie beim KJ konnte diese störende Nebenreaktion durch Ausschluß des Sauerstoffs ausgeschaltet werden. Da jedoch die Titration mit As_2O_3 bei weitem umständlicher ist, und auch hier der Sauerstoff in Gegenwart von konz. HCl oxydierend auf As_2O_3 einwirkt, wurde von dieser Arbeitsweise Abstand genommen.

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen KClO_3 und HCl.

Um den Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf kennen zu lernen, wurden weitere Untersuchungen im Ostwaldschen Thermostaten angestellt. Meine Versuche begann ich bei 15° und ging jedesmal um je 5° fortlaufend bis zu 50°. Unter Ausschluß von Sauerstoff wurden 10 ccm KClO_3 und 1 g KJ im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, die jeweilige Menge HCl zugesetzt, die Zeit notiert und das Reaktionsgefäß geschlossen. Nach Verlauf der für den betreffenden Versuch gewünschten Zeit wurde durch Zugabe von ca. 250 ccm sauerstofffreiem H_2O die Reaktion zum Stillstand gebracht und möglichst schnell das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mit $1/10\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $1/10\text{-n}$. Jodlösung titriert.

Zur besseren Übersicht und Vergleichung habe ich die erhaltenen Werte, die unter Einhaltung der bisherigen Darstellung das bei der Reaktion ausgeschiedene Jod in Prozenten der Theorie angeben, tabellarisch geordnet.

Reaktion zwischen KClO_3 , HCl und KJ bei 15—50°.

Grad	3 ccm HCl			5 ccm HCl			10 ccm HCl									
	120 Min.	30'	60'	120'	5'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	90'	120'	150'	180'	240'
15					22,7	37,1	49,5	57,4	66,1	72,3						
20					36,5	55,8	68,3			92,9	98,9	99,2	99,7	99,8		
25					50,4	75,6	87,0			97,1		99,9				
30					65,8		98,0			99,0	99,7	100,5				
35					77,3		100,1			99,8	100,1	99,8				
40					94,0	99,9	100,1	99,8		99,9		99,9				
45																
50	95,6	93,4	99,9	100,0	99,1	99,7	100,1	100,0		100,0						

Grad	20 ccm HCl							30 ccm HCl				40 ccm HCl			50 ccm HCl
	5'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	5'	10'	30'	60'	5'	10'	60'	60'
15				95,2		99,9									99,8
20		84,4	97,4	99,4	100,1	100,5	99,9		97,1	100,0	100,2				
25		93,6	99,2	99,5	99,7	99,7	100,1		100,1						100,0
30		96,9	100,1	99,8	100,3	100,1	100,6			100,1	100,1				100,1
35		99,7			100,3				95,5						100,4
40	99,4	100,1						100,0	100,1						100,2
45	100,1								100,6						100,5
50															100,5

Die Tabelle zeigt, daß sowohl die Temperatur als auch die Säurekonzentration auf den Reaktionsverlauf eine stark beschleunigende Wirkung ausübt.

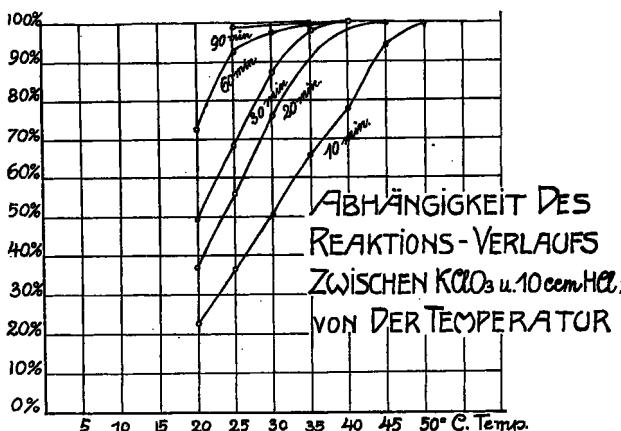
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs.

Um ein Bild dieser Verhältnisse zu geben, wurde der Verlauf der Reaktion in seiner Abhängigkeit von der Temperatur in Kurven dar-

hängigkeit von der Zeit in Kurven dargestellt. Auch hier sind auf der Ordinatenachse die Prozente des ausgeschiedenen Jods, auf der Abszissenachse hingegen die verschiedenen Zeiten, nach deren Verlauf die Reaktion einen bestimmten Punkt erreicht, in Minuten aufgetragen. Die einzelnen Linien geben also ein Bild der fortschreitenden Reaktion bei konstanter Temperatur. Auch diese Kurven nehmen einen stetigen Verlauf, indem sie allmählich ansteigen und gegen Ende sich mehr und mehr verflachen, um endlich bei 100% parallel zur X-Achse zu verlaufen. Ein Vergleich der einzelnen Kurven untereinander zeigt, daß der Verlauf mit zunehmender Temperatur steiler wird und sich dementsprechend nach kürzerer Zeit einer durch den Punkt 100 zur X-Achse gezogenen Parallelen nähert, wie dies ja auch die Beschleunigung der Reaktion durch Steigerung der Temperatur verlangt.

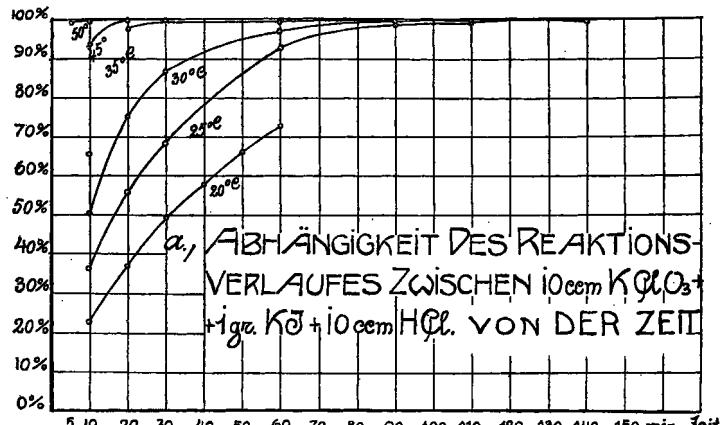
Die Ordnung der Reaktion.

Wie schon der regelmäßige Verlauf der Kurven andeutet, muß der Reaktionsverlauf einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen sein. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Geschwindigkeit proportional der wirkenden Masse, d. h. der Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Substanzen. Da die Mengen HCl und KJ, die



gestellt. Auf der Ordinatenachse sind die bei der Reaktion ausgeschiedenen Mengen Jod, ausgedrückt in Prozenten der Theorie, auf der Abszissenachse die Temperaturen aufgetragen. Zu dieser graphischen Darstellung eigneten sich am besten die mit 10 ccm HCl nach 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten und 60 Minuten erhaltenen Werte. Bei Anwendung von 20 und mehr ccm HCl erreicht die Reaktion zu schnell ein Ende, um ein anschauliches Bild des Verlaufs geben zu können. Soweit aber die Reaktion mit genügender Langsamkeit verläuft, steigen die Kurven stetig an und nehmen gegen Ende der Reaktion einen flacheren Verlauf an, entsprechend der der Abnahme der wirkenden Masse proportionalen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

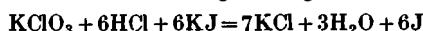
Außerdem wurde der Verlauf der Reaktion zwischen KClO_3 und 10 ccm HCl in seiner Ab-



bei dieser Reaktion zur Anwendung kommen müssen, im Vergleich zu dem angewandten KClO_3 sehr groß sind, und darum eine Änderung derselben bei der Berechnung nicht merklich ins

Gewicht fallen kann, so ist von vornherein die Annahme einer bi- oder trimolekularen Reaktion auszuschließen. Die trotzdem angestellten Berechnungen mit den mathematischen Formeln für bi- und trimolekulare Reaktionen sowohl unter der Voraussetzung, daß nicht äquivalente Mengen der einzelnen Molekülgattungen in Reaktion treten, als auch unter der Voraussetzung, daß äquivalente Mengen reagieren, und dem in den Versuchen angewendeten Überschuß an HCl und KJ lediglich eine katalytische Wirkung zuzuschreiben sei, führten tatsächlich nicht zu dem gewünschten Ziele.

Nach der Reaktionsgleichung:



müsste bei Anwendung äquivalenter Mengen der einzelnen Molekülgattungen und unter der Voraussetzung, daß das KJ lediglich als Chlorüberträger fungioniere, hier eine Reaktion 7. Ordnung vorliegen. Doch ist dies nach den Anschauungen der chemischen Kinetik nicht zu erwarten. Reaktionen höherer Ordnung sind auch wirklich bis jetzt noch nicht gefunden worden; schon quadratmolekulare Reaktionen sind äußerst selten. So mit bleibt für die Berechnung der vorliegenden Reaktion nur die Formel für unimolekulare Reaktion. Dieselbe lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \text{ und integriert } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

worin a die Anfangskonzentration des KClO_3 ist, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Lösung. Die bei der Reaktion ausgeschiedenen Mengen Jod, die der ungesetzten Menge x entsprechen, sind mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gemessen; die erhaltenen ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können direkt in die Formel eingesetzt werden. Die Einwirkungsdauer bei der Reaktion = t wurde in Minuten in die Rechnung eingeführt. Durch Multiplikation mit 2,302 wurde an Stelle des natürlichen Logarithmus der dekadische in die Formel eingeführt.

Somit lautet die zur Berechnung verwendbare Formel:

$$k_1 = \frac{2,302}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Die in dieser Richtung angestellten Berechnungen ergaben tatsächlich bei gleicher Säurekonzentration und unter Anwendung gleicher Mengen KJ innerhalb der durch Beobachtungsfehler bedingten Schwankungen recht gut übereinstimmende Werte für k_1 , wie untenstehende Tabelle zeigt.

Unter gleichen Versuchsbedingungen sind die für die unimolekulare Reaktion berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten konstant, eine Erhöhung der Säurekonzentration oder Anwendung größerer Mengen KJ ergibt höhere k -Werte, zeigt also, daß hierdurch die Reaktion wesentlich beschleunigt wird. Ein streng zahlenmäßiger Ausdruck für diese Beschleunigung läßt sich

Versuchsbedingungen	a	x	t	$k_1 = \frac{2,302}{t} \log \frac{a}{a-x}$
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 20 \text{ ccm HCl bei } 15^\circ$	10	9,52	30'	0,100
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 30 \text{ ccm HCl bei } 15^\circ$	10	9,71	10'	0,354
10 ccm $\text{KClO}_3 + 0,5 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 20^\circ$	10	3,83	30'	0,016
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 20^\circ$	10	2,27	10'	0,025
	10	3,71	20'	0,023
	10	4,95	30'	0,023
	10	5,74	40'	0,021
	10	6,61	50'	0,022
	10	7,23	60'	0,021
				Mittel = 0,0225
10 ccm $\text{KClO}_3 + 2 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 20^\circ$	10	6,63	30'	0,036
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 20 \text{ ccm HCl bei } 20^\circ$	10	8,44	10'	0,18
	10	9,74	20'	0,18
	10	9,94	30'	0,17
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 25^\circ$	10	3,61	10'	0,044
	10	4,39	15'	0,038
	10	5,58	20'	0,041
	10	6,83	30'	0,038
	10	9,22	60'	0,042
	10	9,92	120'	0,039
				Mittel 0,0403
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 20 \text{ ccm HCl bei } 25^\circ$	10	9,36	10'	0,27
	10	9,92	20'	0,24
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 30 \text{ ccm HCl bei } 25^\circ$	10	9,55	5'	0,62
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 30^\circ$	10	5,04	10'	0,070
	10	7,56	20'	0,070
	10	8,70	30'	0,068
	10	9,71	60'	0,059
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 20 \text{ ccm HCl bei } 30^\circ$	10	9,69	10'	0,347
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 30 \text{ ccm HCl bei } 30^\circ$	10	9,86	5'	0,863
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 35^\circ$	10	6,58	10'	0,11
	10	9,80	30'	0,13
	10	9,90	60'	0,08
				Mittel 0,107
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 40^\circ$	10	7,73	10'	0,15
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 45^\circ$	10	9,40	10'	0,28
10 ccm $\text{KClO}_3 + 1 \text{ g KJ} + 10 \text{ ccm HCl bei } 50^\circ$	10	9,91	5'	0,54

jedoch nicht ableiten. Durchweg ist jedoch die Differenz zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten, die bei Anwendung von 20 zu 30 ccm HCl ermittelt wurden, größer als die Koeffizienten der Versuche mit 10 zu 20 ccm HCl. Bei Anwendung größerer Mengen KJ nimmt dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd um den gleichen Wert zu. So beträgt die Differenz der Geschwindigkeitskoeffizienten unter sonst gleichen Bedingungen zwischen dem Versuche mit 0,5 g KJ und 1 g KJ 0,0065, während sie bei Anwendung von 1 g KJ zu 2 g KJ dementsprechend das Doppelte beträgt, nämlich 0,013.

Weitere Beweise für die unimolekulare Reaktion.

Liegt hier eine Reaktion I. Ordnung vor, so muß sich mit Hilfe des unter gleichen Bedingungen erhaltenen k_1 -Wertes die Zeit für den halben Umsatz berechnen lassen. Denn für

$x = \frac{a}{2}$ geht $\frac{a}{a-x}$ über in 2, und die Formel lautet

$$\text{dann } t = \frac{2,302}{k} \log 2.$$

Berechnet man nun mit Hilfe des bei 20° ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten, der bei Anwendung von 10 ccm HCl und 1 g KJ im Mittel 0,0225 beträgt, die Zeit für den halben Verlauf, so erhält man

$$t = \frac{2,302}{0,0225} \log 2 = 30,8 \text{ Min.}$$

Der Versuch ergab nun, daß nach 30 Minuten die ausgeschiedene Menge Jod 4,95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht, d. h. 49,5% der Theorie. Es ist somit sehr annähernd die Hälfte des Umsatzes erreicht.

Bei 25° und Anwendung von 10 ccm HCl und 1 g KJ ergibt die Berechnung:

$$t = \frac{2,302}{0,0403} \log 2 = 17 \text{ Min.}$$

Der Versuch ergab nach 15 Minuten 43,9% und nach 20 Minuten 55,8%, die Zeit für den halben Umsatz muß also zwischen 15 und 20 Minuten liegen, was auch die Rechnung bestätigt.

Die bei 30° endlich angestellte Berechnung mittels der mit 10 ccm HCl und 1 g KJ erhaltenen Konstante liefert

$$t = \frac{2,302}{0,06} \log 2 = 10 \text{ Min.}$$

In der Tat werden nach 10 Minuten 50,4% Jod ausgeschieden. Die gute Übereinstimmung der durch Rechnung gefundenen Zeiten für den halben Verlauf der Reaktion mit den durch den Versuch festgestellten bestätigt die Richtigkeit der für die unimolekulare Reaktion ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Eine weitere Bedingung für die Richtigkeit der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten ist die, daß auch bei Änderung der Konzentration der reagierenden Substanz — hier KClO_3 — der selbe oder doch annähernd derselbe Koeffizient erhalten wird. In den bisherigen Versuchen fand eine Variation des KClO_3 nicht statt. In einigen weiteren Versuchen habe ich nun die Konzentration des KClO_3 verdoppelt, beziehungsweise auf das 4fache erhöht. Um einen bequemen Vergleich zu gestatten, werden bei Angabe der auf diese Weise erhaltenen Koeffizienten, die mit 10 ccm KClO_3 unter sonst gleichen Bedingungen berechneten Werte für k_1 daneben angeführt. Die Versuchsanordnung war folgende: 0,0408 g KClO_3 entsprechend 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung resp. 0,0817 g entsprechend 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung wurden mit den jeweiligen Mengen KJ in das trockene Reaktionsgefäß gebracht. Nach Verdrängung der Luft durch Einleiten von CO_2 und nach Zugabe von 10 ccm luftfreiem Wasser wurde die Flasche geschlossen, im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt und dem Inhalt alsdann 10 ccm HCl zugefügt. Im weiteren wurde genau so verfahren, wie bei den früheren Versuchen.

Versuchsbedingungen	a	x	t	$k_1 = \frac{2,302}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0,0408 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 1 g KJ + 10 ccm HCl bei 20°	20	9,67	30'	0,022
10 ccm KClO_3 + 1 g KJ + 10 ccm HCl bei 20°				Mittelwert = 0,022
0,0817 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 2 g KJ + 10 ccm HCl bei 20°	40	23,66	30'	0,030
0,0408 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 2 g KJ + 10 ccm HCl bei 20°	20	13,30	30'	0,036
10 ccm KClO_3 + 2 g KJ + 10 ccm HCl bei 20°	10	6,63	30'	0,036
0,0408 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 1 g KJ + 10 ccm HCl bei 25°	20	10,30	20'	0,036
10 ccm KClO_3 + 1 g KJ + 10 ccm HCl bei 25°				Mittelwert = 0,040

Die Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen bei Änderung des KClO_3 unter sonst gleichen Versuchsbedingungen recht gute Übereinstimmung. Der einzige Wert, der etwas niedriger ausgefallen ist als sein Vergleichswert, ist der mit den 4fachen Mengen KClO_3 erhaltene. Dies dürfte aber seine Erklärung in der Schwerlöslichkeit des KClO_3 finden. Denn es konnte bei diesem Versuche festgestellt werden, daß einige wenige Körnchen

KClO_3 vor Zusatz der HCl ungelöst geblieben und sich somit, wenigstens im Anfang, der Reaktion entzogen hatten. Daß dadurch ein niedriger Wert für k_1 gefunden werden muß, ist leicht erklärlich, denn a wird in diesem Falle größer in Rechnung gesetzt als der Wirklichkeit entspricht.

Aus diesen Versuchen läßt sich ableiten: Der nach der Formel für unimolekulare Reaktion berechnete Geschwindigkeitskoeffizient bleibt unter

sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Änderung der KClO_3 -Konzentration konstant, ist also unabhängig von der Konzentration der wirkenden Masse. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Zersetzung des KClO_3 durch HCl unimolekulär verläuft.

Für die quantitative Bestimmung des KClO_3 läßt sich hieraus folgern: Die Reaktion muß bei genügendem Überschuß an konz. HCl in relativ kurzer Zeit ihr Ende erreichen, einerlei welche Mengen KClO_3 zur Anwendung kommen. Denn die Zeit für den halben Umsatz, sowie auch für jeden beliebigen Punkt der Reaktion ist unabhängig von der Anfangskonzentration a . Dem wird allerdings eine Grenze gesetzt durch die Schwerlöslichkeit des KClO_3 , denn größere Mengen H_2O dürfen nicht in das Reaktionsgemisch gebracht werden, da sie der Konzentration der HCl entgegenwirken. Die hier gemachte Folgerung wurde durch zwei weitere Versuche auf ihre Richtigkeit geprüft.

Bei Anwendung von 50 ccm HCl ist die Zersetzung von 0,0204 g KClO_3 = 10 ccm $1/10\text{-n}$. Lösung nach 10 Minuten eine vollständige, wie aus der Tabelle (S. 1050) sich schließen läßt. Denn bei mittlerer Temperatur (20°) erreicht die Reaktion bereits bei Anwendung von 40 ccm HCl nach 10 Minuten ihr Ende. In derselben Zeit muß daher auch die Reaktion bei Anwendung größerer Mengen KClO_3 , sonst aber unter denselben Bedingungen zu Ende gehen. Es wurden darum 0,0797 g KClO_3 in 10 ccm sauerstofffreiem H_2O unter Ausschluß der Luft gelöst, 1 g KJ und 50 ccm HCl zugegeben und nach 10 Minuten das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise titriert.

I. Es brauchen (bei Zimmertemperatur)
0,0797 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 1 g KJ + 50 ccm HCl
nach 10 Minuten 39,06 ccm $1/10\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
39,06 ccm $1/10\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,0797 g KClO_3 = **100,06%**.

Bei Einwirkung von 30 ccm HCl auf 10 ccm $1/10\text{-n}$. KClO_3 beträgt das bei 15° ausgeschiedene Jod nach 30 Minuten 100,0%.

II. Es brauchen (bei Zimmertemperatur)
0,0406 g KClO_3 + 10 ccm H_2O + 1 g KJ + 30 ccm HCl
nach 30 Minuten 19,9 ccm $1/10\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
19,9 ccm $1/10\text{-n}$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,04063 g KClO_3 = **100,07%**.

Die günstigen Resultate, die in diesen beiden Versuchen erzielt wurden, bestätigen meine oben gemachte Folgerung und stützen meinen Beweis, daß hier eine Reaktion I. Ordnung vorliegt.

Zahlenmäßiger Ausdruck für den Einfluß der Temperatur.

Nachdem nun die Ordnung der Reaktion festgestellt, und für verschiedene Temperaturen und Versuchsbedingungen die Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet sind, läßt sich der beschleunigende Einfluß der Temperatur bestimmter durch Zahlen ausdrücken.

I. Geschwindigkeitskoeffizienten bei Anwendung von 10 ccm HCl und 1 g KJ .

Temperatur	k_1	(Quotient für 5°)	Quotient für 10°
20°	0,022(1,8)3,3
25°	0,040(1,7)2,8
30°	0,067(1,5)2,2
35°	0,100(1,5)2,3
40°	0,150(1,9)2,9
45°	0,280(1,9)3,6
50°	0,540		
			Mittel 2,8

In der letzten Kolumne sind die Geschwindigkeitsquotienten, berechnet auf einen Temperaturunterschied von 10° , angeordnet und aus ihnen das Mittel genommen. Denn nach van't Hoff⁵⁾ besteht zwischen Temperatur und Geschwindigkeit die empirische Hauptbeziehung, daß ein gleiches Ansteigen der Temperatur einen gleichen Geschwindigkeitsquotienten bedingt. Ferner fällt dieser Quotient beim Ansteigen von je 10° für fast alle Reaktionen in die Nähe von 2 und 3. Die Berechnung der oben angeführten Quotienten erfolgte nach der von van't Hoff für die Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit aufgestellten Formeln:

$$\log k = a + b t$$

und:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b},$$

d. i. der Ausdruck für eine Temperaturdifferenz von 10°

$$\text{bei } 20^\circ \text{ ist } k = 0,022$$

$$\text{,, } 25^\circ \text{,, } k = 0,040$$

$$\log 0,040 = a + b \cdot 25$$

$$\log 0,022 = a + b \cdot 20$$

$$\log 0,040 - \log 0,022 = b (25 - 20) \text{ und}$$

$$b = 0,051928$$

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10 \cdot 0,051928} = 3,3.$$

Die Berechnung wurde für alle Werte in analoger Weise durchgeführt.

Die zwischen Temperatur und Geschwindigkeit bestehenden Beziehungen wurden noch an einer zweiten Reihe mit 20 ccm HCl geprüft, weitere Versuche eigneten sich jedoch nicht mehr hierfür, da schon bei Anwendung von 30 ccm HCl die Reaktion zu schnell verläuft, um sich annähernd sicher messend verfolgen zu lassen.

II. Geschwindigkeitskoeffizienten bei Anwendung von 20 ccm HCl und 1 g KJ .

Temperatur	k_1	Quotient für 10°
15°	0,103,2
20°	0,181,9
25°	0,252,0
30°	0,352,7
35°	0,583,1
40°	1,02	
		Mittel 2,6

⁵⁾ van't Hoff, Die chemische Dynamik, S. 223.

In beiden Reihen sind die für die Temperaturdifferenz berechneten Werte annähernd konstant. Die Schwankungen, denen sie unterworfen sind, dürften wohl auf Beobachtungsfehler bei den Versuchen zurückzuführen sein, die sich natürlich durch die Umrechnung entsprechend vergrößern müssen. Die Quotienten, die ich für die durch den Versuch gegebenen Temperaturdifferenzen von 5° in Reihe I gebildet habe, stimmen sehr gut miteinander überein, und sind dieselben in Klammern in der Tabelle mit angeführt. Das Wesentliche ist aber, daß alle für 10° ermittelten Werte in der Nähe der Zahlen 2 und 3 liegen, und daß die aus den beiden voneinander ganz unabhängigen Reihen gebildeten Mittelwerte (2,8 und 2,6) sehr gut miteinander übereinstimmen, somit also auch im Einklang stehen mit den zwischen Geschwindigkeit und Temperatur bestehenden Beziehungen. Es läßt sich dies in dem Satz aussprechen: Der beschleunigende Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf ist ein stetiger, denn bei gleichen Temperaturintervallen stehen die Geschwindigkeitskoeffizienten in einem konstanten Verhältnis, das mit dem für andere Reaktionen ermittelten Verhältnis übereinstimmt.

Schlußfolgerungen.

Die aus dieser Untersuchung sich ergebenden Schlußfolgerungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Unter Ausschluß von Sauerstoff verläuft die Reaktion zwischen KClO_3 und HCl unimolekular. Der Geschwindigkeitskoeffizient findet in der Formel $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ seinen Ausdruck.

2. Die wirkende Masse ist dabei das KClO_3 , denn der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient ist unabhängig von der Konzentration des KClO_3 .

3. Die Zeit für den halben Umsatz, somit auch für jeden beliebigen Punkt der Reaktion, ist unabhängig von der Anfangskonzentration des KClO_3 , was dem Wesen einer Reaktion I. Ordnung entspricht.

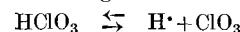
4. Eine Temperaturerhöhung übt auf den Verlauf der Reaktion eine beschleunigende Wirkung aus, die durch die Konstanz der Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturintervallen einen zahlenmäßigen Ausdruck erhält.

5. Die Gegenwart von KJ bei der Reaktion beschleunigt den Verlauf der Zersetzung. Diese Wirkung ist indessen nur eine katalytische, da dieselbe mit dem $\text{G ü l d b e r g - W a a g e s c h e n}$ Gesetz nicht in Einklang zu bringen ist.

6. Die Zersetzung des KClO_3 erfolgt mit meßbarer Geschwindigkeit nur bei einem großen Überschuß an konz. HCl und wächst mit Vermehrung des HCl . Auch diese Einwirkung kann nicht durch das Massenwirkungsgesetz formuliert werden, weil die aus der Formel für bi- und trimolekulare Reaktion berechneten Werte inkonstant sind. Einen indirekten Beweis für diese Annahme liefert die Tatsache, daß die fragliche Reaktion eine solche I. Ordnung ist.

In kurzen Worten wird sich schließlich der ganze Verlauf der Reaktion, die sich bei der Zersetzung des KClO_3 durch HCl abspielt, durch

folgende Darstellung ausdrücken lassen. Das in der wässrigen Lösung bestehende Gleichgewicht



wird durch die Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten HCl nach der linken Seite der Gleichung verschoben, wodurch alsdann die nicht dissozierte HClO_3 einen Zerfall erleidet. Infolge davon wird nun das Gleichgewicht gestört und eine stetige Nachbildung der nicht dissozierten Säure bis zur vollständigen Zersetzung der Chlorsäure hervorgerufen. Dieser Anschauung entspricht auch die energische Zersetzung des KClO_3 in fester Form im Vergleich zu der trügen Wirkungsweise in wässriger Lösung, in der sich das Anion ClO_3^- vorfindet.

Ob nun das KClO_3 seinen gesamten Sauerstoff plötzlich abgibt, und dieser nun im Entstehungsmoment auf die Salzsäure einwirkt unter Ausscheidung von Cl , oder ob sich als Zwischenprodukt unterchlorige Säure bildet, die dann sofort durch die HCl zerstört wird, läßt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht mit Sicherheit feststellen. Die Wahrscheinlichkeit für einen sukzessiven Zerfall unter Bildung von chloriger bzw. unterchloriger Säure ist indessen sehr groß. Titriert man nämlich eine Lösung von Chlorkalk mit KJ in Gegenwart verdünnter HCl mittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und andererseits in Gegenwart von konz. HCl oder Essigsäure, so werden im letzten Falle bedeutend größere Mengen an freiem Jod konstatiert. Dieser Überschuß in Jod ist jedoch viel größer als die Menge, die unter denselben Bedingungen aus KJ und HCl oder CH_3COOH ohne Chlorkalk erhalten wurde, so daß danach eine katalytische Mitwirkung der HClO bei der Oxydation des HJ angenommen werden muß. Einen positiven Beweis für die Bildung der unterchlorigen Säure bei dem Zerfall der Chlorsäure schließt diese Beobachtung nicht in sich und könnte auch nur durch die Isolierung der HClO erbracht werden, was aber infolge der leichten Zersetbarkeit der HClO in Gegenwart sehr verdünnter Säuren große Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Vorstehende Arbeit wurde an der technischen Hochschule zu Darmstadt, im chemischen Institut des Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel auf Anregung und unter spezieller Leitung des Herrn Prof. Dr. Kolb ausgeführt, und sage ich diesen meinen hochverehrten Lehrern für das mir bewiesene Wohlwollen und für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Kurze Mitteilung über die blutrote chinesische Glasur.

Von CHIRI OTSUKI, Japan.

(Eingeg. d. 29.5. 1905.)

Die wunderschöne, blutrote, chinesische Glasur, die von uns als eine Spezialität ihres Landes betrachtet wurde, ist in der Zusammensetzung noch nicht genau untersucht worden.

Gelegentlich wurde die Untersuchung dieser Glasur analytisch und synthetisch unternommen