

»Die zahlreichen Arbeiten bezüglich der Einwirkung des Natriums auf die Aether lassen die Bildung des Formylessigäthers bei dieser Reaction nicht wahrscheinlich erscheinen«. Ich schliesse aus diesen Worten, dass Hr. Piutti keine Kenntniss hat von einer Mittheilung über den Oxalessigester, welche ich bereits im letzten Hefte des vorigen Jahrgangs der Berichte (XIX, 3225) veröffentlicht habe. Die dort bewiesene Thatsache, dass Oxalester und Essigester durch Natrium vereinigt werden können, lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Verkettung verschiedener Ester durch Natrium, wie ich es ausgesprochen, eine allgemeine Reaction sein werde. Der Trimesinsäureester ist nach dieser Reaction entstanden. Da mich die Verallgemeinerung derselben gegenwärtig beschäftigt, so dürfte es mir bei dieser Gelegenheit vielleicht gestattet sein, meine Bitte um Ueberlassung des fraglichen Gebietes zu wiederholen.

162. H. Landolt: Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure.

Zweite Mittheilung¹⁾.
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Einfluss der Temperatur.

In der ersten Mittheilung war die Abhängigkeit der Reactionsdauer von den Mengen der beiden activen Substanzen behandelt worden. Es hatte sich ergeben, dass, wenn C_s und C_J die Concentrationen, d. h. die in 1 Cub.-Meter Mischung enthaltene Anzahl Gramm-Moleküle SO_2 und HJO_3 bedeuten, die von dem Momente des Zusammengiessens der zwei Lösungen bis zum Eintritt der Jodabscheidung verlaufende Zeit t durch die Formel:

$$t = \frac{K}{C_s^{0,904} C_J^{1,642}}$$

darstellbar ist, worin die Constante K für die Temperatur 20° , bei welcher alle bisherigen Versuche ausgeführt worden waren, den Werth 524.35 annimmt. Zur Vervollständigung der Untersuchung lag nun noch die Aufgabe vor, die Reactionszeit bei einer Anzahl anderer Wärmegrade zu ermitteln.

Die Ausführung dieser Versuche bot bei Temperaturen, welche von den gewöhnlichen abweichen, durch den Umstand Schwierigkeiten,

¹⁾ Erste Mittheilung siehe diese Berichte XIX, 1317.

dass wegen der Veränderlichkeit des Gehaltes der schwefligen Säure stets nur wenig Zeit darauf verwandt werden kann, um die Reactionsflüssigkeiten vor ihrer Vermischung auf einen gegebenen Thermometerstand zu bringen. Um dies zu erleichtern, wurde das ganze Zimmer mit den Vorrathsflaschen für schweflige Säure und Jodsäure nebst den Messgeräthschaften erst nahezu auf den verlangten Wärmegrad gebracht, und dann die Titrirung der SO_2 sowie die Abmessungen vorgenommen. Hierdurch war auch die Reduction betreffs Ausdehnung der Flüssigkeitsvolume umgangen, und es drücken die später mitgetheilten Concentrationen stets den Gehalt in der Volumeinheit Mischung von derjenigen Temperatur aus, bei welcher die Reaction vor sich ging. Vor dem Zusammengiessen der beiden Lösungen ertheilte man jeder durch eine leichte Erwärmung den verlangten Thermometerstand, was möglichst genau geschehen musste, da durchschnittlich der Temperaturerhöhung von 1° eine Abnahme der Reactionsdauer um 2.8 Prozent ihres Werthes entspricht, somit eine Unsicherheit von 0.2° , welche vorkommen kann, bei den zwischen 10—60 Secunden liegenden Zeiten einen Fehler von 0.06 bzw. 0.34 Secunden verursacht. Im Uebrigen wurde in der nämlichen Weise verfahren, wie in Mittheilung I, S. 1323—1330 beschrieben ist. Die angewandten Temperaturen betrugen 5° , 10° , 15° , 25° , 30° , 35° und 39.5° , bei den zwei letzten war nur die Prüfung einer einzigen Mischung möglich. Wie viele der früheren Beobachtungen verdanke ich auch die vorliegenden der geschickten Beihilfe des Hrn. Dr. Antrick.

Nachdem man bei einer gegebenen Temperatur T die Reactionsdauer t einer Anzahl verschiedener Mischungen bestimmt hatte, wurde für jede der letzteren die Constante:

$$K_T = t_T (C_s^{0.904} C_J^{1.642})$$

berechnet, und aus den Werthen das Mittel genommen.

I. Temperatur 5° .

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1127\text{ g SO}_2 + 0.3095\text{ g HJO}_3 + 633.70\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $59.30 - 60.11 - 59.41 - 59.14$. Mittel: 59.49 Sec .

Mischung Nr. 2. $C_s = 3.708$. $C_J = 3.708$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 45000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1407\text{ g SO}_2 + 0.3863\text{ g HJO}_3 + 593.21\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $28.73 - 28.86$. Mittel: 28.80 Sec .

Mischung Nr. 3. $C_s = 2.781$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1167\text{ g SO}_2 + 0.6407\text{ g HJO}_3 + 655.98\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $18.91 - 18.85$. Mittel: 18.88 Sec .

Mischung Nr. 4. $C_s = 3.708$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 45000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1303\text{ g SO}_2 + 0.5365\text{ g HJO}_3 + 549.31\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $14.20 - 14.43 - 14.30$. Mittel: 14.31 Sec.

Mischung Nr. 5. $C_s = 3.708$. $C_J = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1311\text{ g SO}_2 + 0.7197\text{ g HJO}_3 + 552.60\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $8.97 - 8.92$. Mittel: 8.95 Sec.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich für die Constante K_5 folgende Werthe:

Mischung Nr.	C_s	C_J	$C_s^{0.904} C_J^{1.642}$	t_s	K_5
1	2.781	2.781	13.519	59.49	804.25
2	3.708	3.708	28.121	28.80	809.88
3	2.781	5.562	42.191	18.88	796.57
4	3.708	5.562	54.723	14.31	783.09
5	3.708	7.416	87.765	8.95	785.50
Mittel:					795.86

II. Temperatur 10°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{ H}_2\text{O}$.

Versuch a.

Angewandt: $0.1198\text{ g SO}_2 + 0.3290\text{ g HJO}_3 + 673.63\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $51.13 - 51.28$.

Versuch b.

Angewandt: $0.1185\text{ g SO}_2 + 0.3254\text{ g HJO}_3 + 666.35\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $52.13 - 51.91 - 51.98$.

Mittel aller Bestimmungen: 51.69 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 5.562$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 1.5\text{HJO}_3 : 30000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1744\text{ g SO}_2 : 0.23945\text{ g HJO}_3 : 490.31\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $27.97 - 27.89 - 27.75$. Mittel: 27.87 Sec.

Mischung Nr. 3. $C_s = 2.781$. $C_J = 4.172$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 60000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1110\text{ g SO}_2 + 0.4572\text{ g HJO}_3 + 624.11\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $26.30 - 26.25$. Mittel: 26.28 Sec.

Mischung Nr. 4. $C_s = 3.708$. $C_j = 3.708$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1407 \text{ g SO}_2 + 0.3863 \text{ g HJO}_3 + 593.21 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 24.77—24.72—24.77—24.70. Mittel: 24.74 Sec.

Mischung Nr. 5. $C_s = 2.781$. $C_j = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1121 \text{ g SO}_2 + 0.6155 \text{ g HJO}_3 + 630.17 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 16.36—16.28—16.34. Mittel: 16.33 Sec.

Mischung Nr. 6. $C_s = 3.708$. $C_j = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_3\text{O}$.

Angewandt: $0.1303 \text{ g SO}_2 + 0.5365 \text{ g HJO}_3 + 549.31 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 12.41—12.50—12.46. Mittel: 12.46 Sec.

Mischung Nr. 7. $C_s = 2.781$. $C_j = 6.950$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.5\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1340 \text{ g SO}_3 + 0.9198 \text{ g HJO}_3 + 753.37 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 11.16—11.20. Mittel: 11.18 Sec.

Mischung Nr. 8. $C_s = 5.562$. $C_j = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 30000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1721 \text{ g SO}_2 + 0.4725 \text{ g HJO}_3 + 483.75 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 8.74—8.81—8.79. Mittel: 8.78 Sec.

Mischung Nr. 9. $C_s = 3.708$. $C_j = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Versuch a.

Angewandt: $0.1389 \text{ g SO}_2 + 0.7625 \text{ g HJO}_3 + 585.47 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 7.86.

Versuch b.

Angewandt: $0.1311 \text{ g SO}_2 + 0.7197 \text{ g HJO}_3 + 552.60 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 7.74—7.72.

Mittel aller Bestimmungen: 7.77 Sec.

Mischung Nr. 10. $C_s = 3.708$. $C_j = 8.896$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.2\text{HJO}_3 : 45000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1355 \text{ g SO}_2 + 0.8925 \text{ g HJO}_3 + 571.11 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 5.88—6.04—5.93. Mittel: 5.95 Sec.

Für die Constante K_{10} erhält man:

Mischung Nr.	C_s	C_J	$C_s^{0.904}$	$C_J^{1.642}$	t_{10}	K_{10}
1	2.781	2.781	13.519		51.69	698.80
2	5.562	2.781	25.297		27.87	705.03
3	2.781	4.172	26.312		26.28	691.48
4	3.708	3.708	28.121		24.74	695.71
5	2.781	5.562	42.191		16.33	688.98
6	3.708	5.562	54.723		12.46	681.85
7	2.781	6.950	60.826		11.18	680.03
8	5.562	5.562	78.952		8.78	693.20
9	3.708	7.416	87.765		7.77	681.93
10	3.708	8.896	118.328		5.95	704.19
					Mittel:	692.12

III. Temperatur 15°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1198 \text{ g SO}_2 + 0.3290 \text{ g HJO}_3 + 673.63 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 41.70—44.63. Mittel: 44.67 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 5.562$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 1.5\text{HJO}_3 : 30000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1744 \text{ g SO}_2 + 0.23945 \text{ g HJO}_3 + 490.31 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 23.54—23.50. Mittel: 23.52 Sec.

Mischung Nr. 3. $C_s = 2.781$. $C_J = 4.172$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 4.5\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1110 \text{ g SO}_2 + 0.4572 \text{ g HJO}_3 + 624.11 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 22.70—22.79—22.90. Mittel: 22.79 Sec.

Mischung Nr. 4. $C_s = 2.781$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Versuch a.

Angewandt: $0.1196 \text{ g SO}_2 + 0.6565 \text{ g HJO}_3 + 672.15 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 13.99—14.05.

Versuch b.

Angewandt: $0.1404 \text{ g SO}_2 + 0.6061 \text{ g HJO}_3 + 620.50 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 13.92—13.83—13.91.

Mittel aller Bestimmungen: 13.94 Sec.

Mischung Nr. 5. $C_s = 2.781$. $C_J = 6.950$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.5\text{HJO}_3 : 60000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1340\text{ g SO}_2 + 0.9198\text{ g HJO}_3 + 753.37\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 9.80—9.64—9.66. Mittel: 9.70 Sec.

Mischung Nr. 6. $C_s = 5.562$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 30000\text{ HO}_2$.

Angewandt: $0.1721\text{ g SO}_2 + 0.4725\text{ g HJO}_3 + 483.75\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 7.67—7.59—7.64. Mittel: 7.63 Sec.

Mischung Nr. 7. $C_s = 3.708$. $C_J = 7.416$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 45000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.13785\text{ g SO}_2 + 0.7569\text{ g HJO}_3 + 581.18\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 6.93—6.99—6.96. Mittel: 6.96 Sec.

Mischung Nr. 8. $C_s = 3.708$. $C_J = 8.896$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 7.2\text{HJO}_3 : 45000\text{ H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1355\text{ g SO}_2 + 0.8925\text{ g HJO}_3 + 571.11\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: 4.98—4.96. Mittel: 4.97 Sec.

Die für die Constante K_{15} , resultirenden Werthe sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Mischung Nr.	C_s	C_J	$C_s^{0.904} C_J^{1.642}$	t_{15}	K_{15}
1	2.781	2.781	13.519	44.67	603.89
2	5.562	2.781	25.297	23.52	594.99
3	2.781	4.172	26.312	22.79	599.65
4	2.781	5.562	42.191	13.94	588.14
5	2.781	6.950	60.826	9.70	590.01
6	5.562	5.562	78.952	7.63	602.40
7	3.708	7.416	87.765	6.96	610.80
8	3.708	8.896	118.328	4.97	588.10
				Mittel:	597.25

IV. Temperatur 20°.

Wie in Mittheilung I erörtert, ergaben sich aus den früheren sämmtlich bei 20° angestellten Versuchen bei Anwendung verschiedener Berechnungsweisen für die Constante K_{20} Werthe, welche zwischen 518 und 530 schwanken. Als Mittel war gewählt worden:

$$K_{20} = 524.35,$$

welche Zahl aus 65 Beobachtungen abgeleitet ist.

V. Temperatur 25°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1197 \text{ g SO}_2 + 0.3285 \text{ g HJO}_3 + 672.67 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $32.80 - 32.84 - 32.90$. Mittel: 32.85 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 2.781$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1107 \text{ g SO}_2 + 0.6078 \text{ g HJO}_3 + 622.29 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $10.41 - 10.55 - 10.50$. Mittel: 10.49 Sec.

Aus den beiden Beobachtungen folgt:

Mischung Nr.	C_s	C_J	$C_s^{0.904} C_J^{1.642}$	t_{25}	K_{25}
1	2.781	2.781	13.519	32.85	444.10
2	2.781	5.562	42.191	10.49	442.58
				Mittel:	443.34

VI. Temperatur 30°.

Mischung Nr. 1. $C_s = 2.781$. $C_J = 2.781$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

a { Angewandt: $0.1197 \text{ g SO}_2 + 0.3285 \text{ g HJO}_3 + 672.67 \text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $28.83 - 28.96$.

b { Angewandt: $0.1120 \text{ g SO}_2 + 0.3075 \text{ g HJO}_3 + 629.66 \text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $29.01 - 29.06 - 28.92$.

c { Angewandt: $0.1143 \text{ g SO}_2 + 0.31385 \text{ g HJO}_3 + 642.67 \text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $26.98 - 27.02 - 27.08$.

Mittel aller Bestimmungen: 28.33 Sec.

Mischung Nr. 2. $C_s = 2.781$. $C_J = 5.562$.

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 6\text{HJO}_3 : 60000 \text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1107 \text{ g SO}_2 + 0.6078 \text{ g HJO}_3 + 622.29 \text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $8.93 - 9.00 - 9.02$. Mittel: 8.98 Sec.

Hieraus ergibt sich:

Mischung Nr.	C_s	C_J	$C_s^{0.904} C_J^{1.642}$	t_{30}	K_{30}
1	2.781	2.781	13.519	28.33	382.99
2	2.781	2.562	42.191	8.98	378.88
				Mittel:	380.94

VII. Temperatur 35°.

$$C_s = 2.781. \quad C_J = 2.781.$$

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

a {Angewandt: $0.1197\text{ g SO}_2 + 0.3285\text{ g HJO}_3 + 672.67\text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $25.32 - 25.34$.

b {Angewandt: $0.1120\text{ g SO}_2 + 0.3075\text{ g HJO}_3 + 629.66\text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $25.55 - 25.43$.

c {Angewandt: $0.1304\text{ g SO}_2 + 0.3579\text{ g HJO}_3 + 732.77\text{ g H}_2\text{O}$.
Beobachtete Zeit: $25.45 - 25.52 - 25.55$.

Mittel aller Bestimmungen: 25.45 Sec.

Daraus folgt:

$$C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642} = 13.519 \text{ und } K_{35} = 344.06.$$

VIII. Temperatur 39.5°.

$$C_s = 2.781. \quad C_J = 2.781.$$

Molecularverhältniss: $3\text{SO}_2 : 3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$.

Angewandt: $0.1197\text{ g SO}_2 + 0.3285\text{ g HJO}_3 + 672.67\text{ g H}_2\text{O}$.

Beobachtete Zeit: $22.68 - 22.45 - 22.25$. Mittel: 22.35 Sec.

Diese Beobachtung liefert:

$$C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642} = 13.519 \text{ und } K_{39.5} = 303.64.$$

Stellt man die erhaltenen Werthe für K zusammen, so findet sich, dass die Verminderung, welche dieselben bei steigender Temperatur (T) erfahren, für die Zunahme von 5° immer kleiner wird, aber die Differenzen zeigen erhebliche Unregelmässigkeiten. Man erhält bei Anwendung abgerundeter Zahlen:

T	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	39.5°
K_T	796	692	597	524	443	381	344	304
Diff.	104	95	73	81	62	37	40	

In Folge dieser unregelmässigen Abnahme, welche davon herruhrt, dass die einzelnen Werthe aus einer sehr ungleichen Anzahl von Beobachtungen abgeleitet worden sind, ist die Gewinnung einer gut sich anschliessenden Interpolationsformel nicht zu erwarten. Indem

die Form: $K = a + bT + cT^2$ gewählt wurde, ergab sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Versuchsgewichte:

$$K_T = 906.05 - 23.01 T + 0.1888 T^2,$$

welcher Ausdruck folgende Abweichungen von den beobachteten Zahlen liefert:

T	K_T		Rech.— Beob.
	Rechnung	Beobachtung	
5°	795.72	795.86	— 0.14
10	694.83	692.12	+ 2.71
15	603.38	597.25	+ 6.13
20	521.37	524.35	— 2.98
25	448.80	443.34	+ 5.46
30	385.67	380.94	+ 4.73
35	331.98	344.06	—12.08
39.5	291.68	303.64	—11.96

Bei Einsetzung der obigen Gleichung in die Formel, welche die Abhängigkeit der Reactionsdauer t von den Concentrationen C_s und C_j , d. h. der in der Volumeinheit-Mischung enthaltenen Anzahl Moleküle schwefliger Säure und Jodsäure darstellt, erhält man endlich den allgemeinen Ausdruck:

$$t_T = \frac{906.05 - 23.01 T + 0.1888 T^2}{C_s^{0.904} \cdot C_j^{1.642}} \quad (\text{I})$$

Derselbe gilt für Temperaturen zwischen 5° und 40°, und ferner, wie aus Mittheilung I hervorgeht, unter der Bedingung, dass C_s nicht grösser als 3 C_j ist, indem beim Ueberschreiten dieser Grenze keine Jodabscheidung mehr eintritt.

Obgleich der den Einfluss der Temperatur ausdrückende Theil der obigen Formel mit einiger Unsicherheit behaftet ist, so schliessen sich doch die berechneten Werthe den gefundenen Reactionszeiten in befriedigender Weise an. Es überragen zwar die Abweichungen mehrfach die Beobachtungsfehler, aber dieselben bleiben doch stets unter 1 Sec., und desshalb wurde davon abgesehen, durch weitere Vermehrung der Versuche eine etwas grössere Genauigkeit der Constanten zu erzielen.

Die folgende Tabelle giebt die Differenzen $\delta = \text{Rech.-Beob.}^1)$

Misch. No.	δ	Misch. No.	δ	Misch. No.	δ	Misch. No.	δ
Temp. 5°		Temp. 10°		Temp. 15°		Temp. 25°	
1	- 0.63	1	- 0.29	1	- 0.04	1	+ 0.35
2	- 0.51	2	- 0.40	2	+ 0.33	2	+ 0.26
3	- 0.02	3	+ 0.13	3	+ 0.14		Temp. 30°
4	+ 0.23	4	- 0.03	4	+ 0.36	1	+ 0.20
5	+ 0.12	5	+ 0.14	5	+ 0.22	2	+ 0.16
		6	+ 0.24	6	+ 0.01		Temp. 35°
		7	+ 0.24	7	- 0.09	1	- 0.89
		8	+ 0.02	8	+ 0.13		Temp. 39.5°
		9	+ 0.15			1	- 0.77
		10	- 0.03				

Soll statt der bis dahin gebrauchten Grösse K deren reciproker Werth, d. h. die eigentliche, mit steigender Temperatur zunehmende Geschwindigkeitsconstante $k = \frac{1}{K}$ in die Formeln eingeführt werden, so würde man haben:

$$\frac{1}{t} = k(C_s^x \cdot C_J^y)$$

und die frühere Gleichung (I) ändert sich dann (bei Stellung auf bequeme Zahlen) um in:

$$t_T = \frac{10^6}{(1103.7 + 28.03T + 0.655T^2) \cdot (C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.045})} \quad (\text{II})$$

Von der Mittheilung weiterer und zwar theoretischer Formeln, die noch geprüft wurden, sehe ich ab, da sich keine befriedigende Uebereinstimmung mit den Versuchen ergab, und erwähne nur, dass auch eine Beziehung zwischen dem Drucke des gesättigten Wasserdampfes und der Reactionszeit, wie sie Hr. Winkelmann²⁾ bezüglich meiner früheren Versuche über die Zersetzung der Thioschwefelsäure³⁾ nachgewiesen hat, in dem hier vorliegenden Falle nicht aufzutreten scheint.

Einfluss inaktiver Substanzen.

Die Reactionsdauer einer gegebenen Mischung von Jodsäure und schwefliger Säure kann durch die Gegenwart chemisch indifferenter Stoffe in erheblicher Weise verändert werden. So beschleunigen die Säuren, ferner die Chloride der Alkalimetalle, sowie Alkohol die Geschwindigkeit des Processes; andererseits scheinen auch Verlang-

¹⁾ Bezuglich der Temperatur 20° sind die Abweichungen, welche mit Grundlegung von $K = 524.35$ erhalten werden, bereits in der ersten Abhandlung angegeben; der aus der Formel (I) resultirende Werth $K_{20} = 521.37$ führt zu keinen in Betracht kommenden Verschiedenheiten.

²⁾ Diese Berichte XVIIIa, 406.

³⁾ Diese Berichte XVIb, 2958.

samungen desselben möglich zu sein. Ueber solche Einwirkungen habe ich nur einige vorläufige Versuche angestellt, welche sich auf folgende Körper erstrecken.

1. Schwefelsäure. Je 50 ccm wässriger schwefliger Säure (enthaltend 0.079435 g SO₂) und 50 ccm Jodsäurelösung (enthaltend 0.1500 g HJO₃) wurden einzeln mit zunehmenden Mengen verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser incl. Stärkelösung versetzt, dass das Volumen jeder Flüssigkeit 250 ccm betrug, somit nach dem Zusammengiessen stets 500 ccm Mischung entstanden. Die angewandte Schwefelsäure enthielt im Liter 3.397 g H₂SO₄. Als Versuchstemperatur wurde 18° festgehalten, und die Reactionsdauer mit Hüfe einer 0.2 Sec. gebenden Uhr bestimmt. Um eines gleichbleibenden Gehaltes der schwefligen Säure sicher zu sein, war es nötig, die Beobachtungen rasch hinter einander auszuführen, und es konnten daher die meisten Mischungen nur einmal hergestellt werden.

Den obigen Zahlen zufolge sind die constant gehaltenen Concentrationen für schweflige Säure und Jodsäure, d. h. die in 1 m³ Mischung vorkommende Anzahl Gramm-Moleküle:

$$C_{\text{SO}_2} = 2.485 \quad C_{\text{HJO}_3} = 1.710.$$

Die angewandte Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure und die denselben entsprechenden Concentrationen $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ in 1 m³ Mischung finden sich in der nachstehenden Tabelle angegeben.

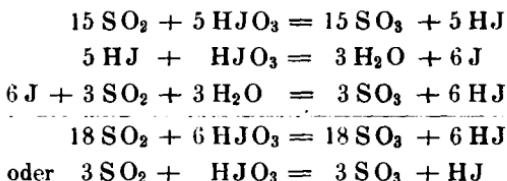
Mischung Nr.	I Angewandte Anzahl Cubikcenti- meter Schwefelsäure	II Con- centration $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	III Beobachtete Reactions- dauer t	IV Constante $b = t(C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2.418)$	V $t_{\text{Reob.}} - t_{\text{Rech.}}$
1	0	0	100.5 Sec.	243.1	+ 1.1 Sec.
2	5	0.3473	89.2	246.7	- 0.4
3	10	0.6945	78.5	244.3	+ 0.4
4	15	1.042	71.8	248.4	- 0.8
5	20	1.389	65.0	247.5	- 0.5
6	30	2.084	54.4	244.9	+ 0.2
7	40	2.778	47.2	245.3	+ 0.1
8	50	3.473	41.4	243.9	+ 0.3
9	75	5.209	32.0	244.1	+ 0.2
10	100	6.945	26.6	249.0	- 0.4
11	200	13.89	15.3	249.5	- 0.2
12	300	20.84	10.9	253.5	- 0.3

Wie ersichtlich vermindern schon kleine Mengen von Schwefelsäure die Reactionsdauer in erheblichem Grade, aber ihre Wirkung wird bei steigender Menge immer schwächer. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Zeiten t von den Concentrationen $C_{H_2SO_4}$ ausdrückt, bildet den Ast einer gleichseitigen Hyperbel, und sie entspricht der Formel:

$$t(C_{H_2SO_4} + a) = b$$

Die durch Combination von je 2 Beobachtungen abgeleitete Constante a ergab sich im Mittel = 2.418, und für die Constante b resultirten die in Col. IV angegebenen Zahlen, welche nahe mit einander übereinstimmen. Wird mit Weglassung der Versuche Nr. 11 und 12 im Mittel $b = 245.6$ gesetzt, so weichen die berechneten Reactionszeiten von den beobachteten um die in Col. V angegebenen Grössen ab.

In Folge dieses Einflusses der Schwefelsäure wird, da dieselbe während der Umsetzung zwischen schwefliger Säure und Jodsäure in zunehmender Menge sich bildet, der zeitliche Verlauf der Vorgänge noch mehr complicirt. Auf die schliesslich beobachtete Reactionsdauer haben nämlich eingewirkt: I. Beschleunigungen, und zwar: a) durch die bei der fortschreitenden Zersetzung entstehende relative Vermehrung der Moleküle HJO_3 gegenüber den Molekülen SO_2 , indem gemäss den Processen:



auf je 3 Mol. SO_2 immer bloss 1 Mol. HJO_3 verschwindet. Die Vergrösserung des Verhältnisses $\frac{C_J}{C_S}$ hat aber, wie früher gezeigt, einen raschern Verlauf der Vorgänge zur Folge; es wirkt die überschüssige Jodsäure an und für sich ebenso beschleunigend ein, wie die Schwefelsäure und die anderen Säuren. — b) durch die allmäliche Vermehrung der Schwefelsäure; — c) durch das ebenfalls zunehmende Auftreten von Jodwasserstoffssäure; auch diese wird den gleichen oder ähnlich der Chlorwasserstoffssäure sogar noch einen stärkern Einfluss besitzen, als die Schwefelsäure. — Anderseits findet nach und nach: II. eine Verzögerung der Zersetzung statt, und zwar in Folge der fortschreitenden Abnahme der Moleküle SO_2 und HJO_3 in der Flüssigkeit.

Dem in Abhandlung I. S. 1322 mitgetheilten Versuche zufolge scheinen die Beschleunigungen zu überwiegen, indem derselbe zeigte, dass bei einer Mischung, welche bis zur Jodabscheidung eine Reactions-

dauer von 70 Secunden besass, von der ursprünglichen Menge SO₂ nach Verfluss:

von:	0	20	40	60	Sec.
oxydirt waren:	0	17	42	74	pCt.
somit in je 20 aufeinan-	17	25	32	>	
der folgenden Secunden:					

Diese complicirten Verhältnisse machen es erklärlich, weshalb mehrfache frühere Versuche, eine den Beobachtungen entsprechende theoretische Formel bezüglich der Zeidauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aufzufinden, zu keinem Erfolge führten.

Die Wirkung der Schwefelsäure, welche mir früher unbekannt war, hätte leicht verursachen können, dass die gesammten in Abhandlung I beschriebenen Versuche resultatlos geblieben wären. Da die wässerige schweflige Säure gewöhnlich schon an und für sich einen kleinen Gehalt an Schwefelsäure besitzt, so würde bei einer etwaigen Verschiedenheit desselben eine vollständige Unordnung in den Beobachtungen eingetreten sein. Dass dies nicht der Fall war, ist dem Umstände zu verdanken, dass das zur Herstellung der verdünnten schwefligen Säure dienende concentrirtere Präparat stets aus der nämlichen Vorrathsflasche entnommen wurde und ferner, wie sich nachträglich prüfen liess, der H₂SO₄ Gehalt desselben ein sehr geringer war. Derselbe konnte auch während der Dauer der ganzen Untersuchung keine wesentliche Zunahme erlitten haben, was daraus hervorgeht, dass zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Bestimmungen der Reactionsdauer des nämlichen Mischungsverhältnisses stets übereinstimmende Zahlen lieferten. Die Versuche ordneten sich daher alle der gleichen Formel unter. Immerhin wäre es aber möglich, dass die Constanten derselben sich bei Anwendung einer gänzlich H₂SO₄ freien schwefligen Säure um geringe Grössen verschieben.

2. Chlorwasserstoffssäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure. Es wurde die Wirkung äquivalenter Mengen derselben, sowie auch von Schwefelsäure, auf die Reactionsdauer einer gleichen Mischung von SO₂ und HJO₃ geprüft, und dazu verdünnte Säuren von folgendem Gehalt im Liter angewandt: 2.524 g HCl — 4.375 g HNO₃ — 3.397 g H₂SO₄ — 3.118 g C₂H₂O₄ — 4.1575 g C₂H₄O₂. Zu je 50ccm schwefliger Säure (0.07629 g SO₂) und 50ccm Jodsäure (0.1500g HJO₃) setzte man bei einer ersten Versuchsreihe 50ccm der Säuren nebst soviel Wasser, dass nachher das Gesamtvolum der Mischung 500ccm betrug; bei einer zweiten wurden 100ccm Säure angewandt. Die entsprechenden molekularen Concentrationen, sowie die bei der Temperatur 16° beobachteten Reactionszeiten, sind in nachstehender Tabelle enthalten.

$$C_{SO_2} = 2.388 \quad C_{HJO_3} = 1.710.$$

	I		II		III		IV	
	Versuchsreihe I		Versuchsreihe II		Abnahme 107.3 - $t_{\text{Säure}}$		Abnahme $\text{HCl} = 100$	
	Concen- tration	Beob. Zeit t sec.	Concen- tration	Beob. Zeit t sec.	I	II	I	II
Ohne Säure	—	107.3	—	107.3	—	—	—	—
HCl	6.945	36.6	13.890	19.4	70.7	87.9	100	100
HNO ₃	6.945	39.0	13.890	23.2	68.3	84.1	96.6	95.7
H ₂ SO ₄	3.473	43.8	6.945	27.9	63.5	79.4	89.8	90.3
C ₂ H ₂ O ₄	3.473	61.0	6.945	42.4	46.3	64.9	65.5	73.8
C ₂ H ₄ O ₂	6.945	105.4	13.890	105.0	1.9	2.3	2.69	2.62

In Col. III sind die Verminderungen angegeben, welche die ursprüngliche Reactionszeit 107.3 Sec. durch den Zusatz der verschiedenen Säuren erfährt, und rechnet man dieselben, wie in Col. IV geschehen, auf HCl = 100 gesetzt um, so liefern die beiden Versuchsreihen nahe übereinstimmende Zahlen. Nur bei der Oxalsäure tritt eine erheblichere Abweichung auf.

Die Wirkung der fünf Säuren ist also eine sehr verschiedene und sie nimmt in der oben angeführten Reihenfolge ab; am stärksten zeigt sich die Chlorwasserstoffsäure. Genau zu derselben Ordnung ist nun auch Hr. Ostwald bei seinen Versuchen über den Einfluss verschiedener Säuren auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers¹⁾ und der Verseifung des Methylacetats²⁾ gekommen, wobei sich mit den relativen Affinitätscoefficienten (Aviditäten) derselben parallel gehende Zahlen ergaben. Es ist nicht unmöglich, dass bei einer ausführlicheren und genaueren Anstellung der obigen Versuche Werthe resultiren, welche mit den Ostwald'schen vollständig übereinstimmen.

3. Chlornatrium. Der Einfluss der Salze ist bedeutend schwächer als derjenige der Säuren. und es ist daher nötig die ersteren in viel concentrirteren Lösungen anzuwenden. Bei den folgenden Versuchen wurden stets 500 ccm Mischung hergestellt aus 50 ccm schwefliger Säure (0.07431 g SO₂), 100 ccm Jodsäure (0.3 g HJO₃), wachsenden Mengen Kochsalzlösung (mit 250 g NaCl im Liter) und als Rest Wasser.

$$C_{\text{SO}_2} = 2.326 \quad C_{\text{HJO}_3} = 3.420.$$

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 28, 449. — 1883.

²⁾ Ebendas. [2] 29, 385. — 1884.

Angewandte Cubikcentimeter Kochsalzlösung	Gramme NaCl in 500 ccm Mischung	Concentration C_{NaCl}	Beobachtete React.-Zeit bei 16°	Differenz
0	0	0	35.9 Sec.	
50	12.5	428.3	28.6	7.3
100	25	856.6	23.6	5.0
150	37.5	1284.9	19.7	3.9
200	50	1713.2	16.0	3.7
250	62.5	2141.5	12.6	3.4
300	75	2569.8	10.2	2.4
350	87.5	2998.1	8.4	1.8

Es ergiebt sich somit, dass das Chlornatrium die Geschwindigkeit der Reaction vermehrt, aber es ist die Gegenwart einer grossen Anzahl Moleküle desselben in der Flüssigkeit nötig, um eine Wirkung hervorzubringen. Wie es bei der Schwefelsäure der Fall war, tritt auch hier keine Proportionalität zwischen der Zeitdauer und den Salzmengen auf; die Vergrösserung der letzteren übt, wie aus den Zahlen der letzten Column ersichtlich, einen immer geringer werdenden Einfluss aus. Auf die Berechnung einer Formel habe ich verzichtet, da die obigen Versuche nur einmal ausgeführt wurden und daher noch mit Unsicherheiten behaftet sein können.

4. Chlorammonium verkürzt ebenfalls die Reactionszeit.

Bei Herstellung von Mischungen mit $C_{SO_2} = 2.326$, $C_{HJO_3} = 3.420$ und $C_{NH_4Cl} = p$ ergab sich:

p	React.-Zeit bei 16°
0	35.6 Sec.
943.3	14.6 »
3302.0	2.8 »

5. Alkohol. Auch diese Substanz beschleunigt die Geschwindigkeit der Zersetzung, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

500 ccm Mischung enthielten				Beobachtete Reactionszeit bei 18°
SO ₂ Lösung	HJO ₃ Lösung	Wasser	Absol. Alkohol	
50 ccm	50 ccm	400 ccm	0 ccm	102.2 Sec.
50 »	50 »	200 »	200 »	100.4 »
50 »	50 »	100 »	300 »	92.8 »
50 »	50 »	50 »	350 »	90.4 »

Die Wirkung des Alkohols ist hiernach nicht stark.

Stoffe, die den Verlauf des Proesses verlangsamen, konnute ich bis jetzt nicht mit Sicherheit auffinden. Es liess sich eine solche Wirkung erwarten bei Zusatz von Substanzen, welche die innere Reibung der Reactionsflüssigkeit vermehren, wie Glycerin oder Zuckersyrup, jedoch habe ich von diesen nur einen schwachen Einfluss, bald im beschleunigendem, bald verzögerndem Sinne, wahrgenommen. Der Grund dieses abweichenden Verhaltens liegt darin, dass solche dickflüssige Lösungen sich nicht rasch mischen lassen, und daher der Aufangspunkt der Zeitmessung unsicher ist.

Ausser den genannten Einflüssen giebt es nun aber noch einen ganz anderen, welcher die Zeittdauer der Reaction in enormem Grade ändern und zwar verlangsamen kann. Es ist dies die von Hrn. Liebreich¹⁾ entdeckte Wirkung der Gefässwandung, die sich aber nur zeigt, wenn man Mischungen von Jodsäure und schwefliger Säure anwendet, deren Blaufärbung erst nach etwa fünf Minuten erfolgt, und dieselben in enge Glassgefässe (Röhren) bringt. Unter diesen Umständen tritt die Jodabscheidung entweder gar nicht oder nur an gewissen Stellen des Gefäßes auf, neben welchen reactionslose (todte) Räume bleiben. Hier hat man es mit einer Erscheinung besonderer Art zu thun, die sich nicht nur auf die Zersetzung der Jodsäure, sondern auch noch auf vielfache andere chemische Processe erstreckt. Bei Versuchen über die genaue Bestimmung der Reactionsdauer zwischen schwefliger Säure und Jodsäure kann dieselbe nicht in's Spiel kommen, denn hierzu sind nur schnell sich zersetzende Mischungen brauchbar, ferner müssen der leichteren Constanthaltung der Temperatur sowie des Titers der Lösungen wegen grosse Flüssigkeitsmengen, und endlich, um das Zusammengiessen rasch bewerkstelligen zu können, weite Gefässe angewandt werden. Unter diesen Verhältnissen ist der verzögernde Einfluss der Glaswandungen so schwach, dass er sich der Beobachtung gänzlich entzieht und die Zeitmessungen keinenfalls berühren kann.

¹⁾ Sitzungs-Berichte d. Akademie d. Wissenschaft zu Berlin. Jahrg. 1886, S. 959.