

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.¹

VI.

Die Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen

von

Anton Skrabal.

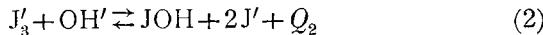
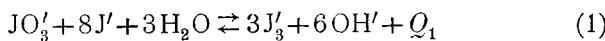
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

Inhalt: Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes *B*. Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes *C*. Die Temperaturkoeffizienten und Wärmetonungen der Jodlaugenreaktionen. Zusammenfassung.

Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes *B*.

In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, wie sich aus den kinetischen Größen der Jodlaugenreaktionen die Gleichgewichte



ermitteln lassen. Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 wurden aus Geschwindigkeitskoeffizienten, die Wärmetonungen Q_1 und Q_2 aus Temperaturkoeffizienten berechnet.² Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurden

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815.

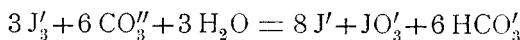
² Vgl. auch A. Skrabal, Zeitschr. für Elektrochemie, 17 (1911), 665.

lediglich die auf experimentellem Wege gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen. Zwecks Ermittlung der Wärmetönungen war es aber notwendig, die in Essigsäure-acetatlösungen, beziehungsweise Bicarbonat-Carbonatlösungen experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten auf die für Alkalilaugenlösungen gültigen Werte zu reduzieren. Die Reduktion erfolgte auf Grund der ad hoc gemachten Annahme, daß sich die neuen Werte aus den experimentell ermittelten und den Ionisationswärmen der Essigsäure und Kohlensäure nach der Isochorengleichung berechnen lassen müssen. Diese Annahme führte zwar für die Temperaturkoeffizienten zu Werten, aus welchen sich die Wärmetönungen in guter Übereinstimmung mit den auf kalorimetrischem Wege aufgefundenen berechnen ließen, anderseits aber auch zu dem Resultat, daß die Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen, welche nach den bisherigen Erfahrungen in der Regel um 2 herumliegen, also (wenigstens bei mittleren Temperaturen) ziemlich konstant sind und keineswegs großen Schwankungen unterliegen, sogar bei einer und derselben Reaktion und Temperatur je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches innerhalb sehr weiter Grenzen variieren können. Es war demnach wünschenswert, die ad hoc getroffene Annahme auf ihre Richtigkeit experimentell zu prüfen, was in der vorliegenden Arbeit geschehen soll. Schon in der vorhergehenden Abhandlung wurde darauf hingewiesen, daß die experimentelle Prüfung sicher sehr schwierig, wenn nicht ganz unmöglich ist. Die Arbeit wurde daher nur in der Erwartung unternommen, daß sich die Temperaturkoeffizienten mit der Änderung des Reaktionsgemisches wenigstens in dem durch die Rechnung angezeigten Sinne ändern würden, eine Erwartung, die durch das Ergebnis übertroffen wurde, indem sich die berechneten Temperaturkoeffizienten auch experimentell hinreichend genau ermitteln ließen.

Untersucht wurde die bisher in einer Carbonat-Bicarbonatlösung gemessene Reaktion



beziehungsweise



in einer Kalilaugenlösung. Bei raschem Verlauf gehorcht die Reaktion dem Zeitgesetze B :

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = K_b \frac{[\text{J}'_3]^2 [\text{OH}']}{[\text{J}']^3}.$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient hat für 25° C. den Wert $K_b = 2$. Der Temperaturkoeffizient ist für Carbonat-Bicarbonatlösungen 6·0, woraus sich für Kalilaugenlösungen 3·6 als Temperaturkoeffizient berechnet.

Zur experimentellen Ermittlung des Laugenwertes wurden die beiden folgenden Versuche angestellt.¹

Reaktionsgemisch: 0·1 KOH + 1·2 KJ + 0·005 J₂.

1. Versuch.

$$t = 25 \cdot 3$$

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^6 k_3$
—	27·65	—	—
3	11·78	162	980
5	6·14	156	1900
10	3·19	151	3600
20	1·64	148	6800

Integrationsmittelwert: 151

2. Versuch.

$$t = 18 \cdot 3$$

$\Delta\vartheta$	c	$10^4 k_2$	$10^6 k_3$
—	28·35	—	—
3	15·61	96·0	480
5	9·40	84·0	720
13	4·78	79·1	1250
30	2·47	65·2	2000

Integrationsmittelwert: 72·5

¹ Bezüglich der Versuchsausführung und Berechnung sei auf die vorausgehenden Arbeiten verwiesen.

Aus diesen Versuchen berechnet sich für τ_b nach der Formel

$$\frac{151}{72 \cdot 5} = \tau_b \cdot \frac{25 \cdot 3 - 18 \cdot 3}{10} \cdot 10^3,$$

$$\tau_b = 2 \cdot 86 \doteq 3.$$

Der Temperaturkoeffizient ist also durch Verwendung einer Laugenlösung von 6 auf 3 gesunken, während sich für letzteren Wert aus thermischen Daten $3 \cdot 6$ berechnet. Der gefundene Wert ist etwas kleiner als der berechnete, die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment im Hinblick auf die Ungenauigkeit der experimentellen Ermittlung aber immer noch befriedigend. Aus folgenden Überlegungen geht ferner mit Notwendigkeit hervor, daß der Laugenwert experimentell zu klein gefunden werden muß.

Aus unseren Versuchen berechnet sich k_2 für 25° zu 146×10^{-4} . In absoluten Einheiten wird $k_2 = 282$. Setzen wir diesen Betrag und für $[\text{OH}']$ und $[\text{J}']$ die Werte der Versuche in die Gleichung

$$K_b = \frac{k_2 [\text{J}']^3}{[\text{OH}']},$$

so wird $K_b = 4900$, während wir $K_b = 2$ zu erwarten hatten. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Jodatbildung schon zu einem Teile nach Zeitgesetz C verläuft, was auch durch den Gang der Konstanten zweiter Ordnung angezeigt wird. Um die Bedingungen, unter welchen die Reaktion lediglich nach Zeitgleichung B erfolgt, herbeizuführen, wäre $[\text{J}']$ zu verringern oder $[\text{OH}']$ zu erhöhen. Ohne in den Bereich des Jod-Hypo-joditgleichgewichtes zu gelangen, ist dies nicht möglich. Unsere Versuche bestätigen die schon gemachte Erfahrung, daß die Versuchsbedingungen des Zeitgesetzes B in Laugenlösungen nicht zu realisieren sind.

Den Einfluß des teilweisen Verlaufes nach Zeitgesetz C auf den numerischen Wert des experimentell ermittelten k_2 kennen zu lernen, setzen wir in die allgemein gültige kinetische Gleichung, deren wahrscheinliche Form folgende ist:

$$v = 2(1-\alpha) \frac{[\text{OH}'][\text{J}_3']^2}{[\text{J}']^3} + 1.5 \times 10^{11} \alpha \frac{[\text{OH}']^4[\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^6},$$

für α probeweise 0.01 und für die einzelnen Konzentrationen die Anfangskonzentrationen des Versuches 1, wonach wir erhalten:

$$v = (2 \cdot 9 \times 10^{-6})_b + (6 \cdot 3 \times 10^{-3})_c.$$

Es ergibt sich, daß schon für $\alpha = 0.01$ praktisch alles Jod nach Zeitgleichung C umgesetzt werden muß. Berechnen wir aus diesem Umsatz den Wert von K_b nach

$$K_b = \frac{v[\text{J}']^3}{[\text{OH}'][\text{J}_3']^2},$$

so erhalten wir $K_b = 4350$, eine Zahl, die der experimentell gefundenen nahe liegt. Es wird also schon für $\alpha = 0.01$ der Wert von K_b viel zu groß gefunden werden.¹

Mit abnehmender Temperatur wird nach den gemachten Erfahrungen α größer, K_b und k_2 werden noch weit mehr zu groß gefunden werden müssen, das Verhältnis

$$\frac{k_2 \text{ bei höherer Temperatur}}{k_2 \text{ bei tieferer Temperatur}}$$

und mit ihm der Wert von τ_b werden zu klein, was mit dem Ergebnis unserer Versuche im Einklang steht.

Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes C .

Weit weniger schwer sind die Bedingungen zu verwirklichen, unter welchen in Laugenlösungen die Reaktion $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ dem Zeitgesetz C unterliegt. Dieses Zeitgesetz, dem die langsamten Reaktionen gehorchen, hat die Form:

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = K_c \frac{[\text{OH}']^4[\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^6}.$$

¹ Die Konstanz von k_2 wird durch die Nähe des Zeitgesetzes C weniger beeinflußt als dessen numerischer Wert. Denn mit abnehmendem $[\text{J}_3']$ wird α größer, was den Umsatz erhöht und dem Fallen von k_2 entgegenwirkt.

Die Konstante K_c hat für 25° C. den Wert $1 \cdot 5 \times 10^{11}$. Der Temperaturkoeffizient ist für Carbonat-Bicarbonatlösungen 23, woraus sich für Laugenlösungen 3 als Temperaturkoeffizient berechnet.

Die Versuchsbedingungen des Zeitgesetzes C sind ein kleines $[\text{OH}']$ und ein großes $[\text{J}']$. Zufolge der Notwendigkeit der Anwendung von Kalilauge können wir für $[\text{OH}']$, wenn letzteres konstant bleiben soll, unter eine bestimmte Grenze nicht heruntergehen, so daß wir gezwungen wären, $[\text{J}']$ sehr groß zu wählen. Im Hinblick auf die begrenzte Löslichkeit von KJ und den mit zunehmender Konzentration geringer werdenden Dissoziationsgrad von Jodkalium kommen wir über die Größenordnung einer oberen Grenze von $[\text{J}']$ nicht hinaus und sind daher verhalten, auch $[\text{OH}']$ entsprechend zu verringern. Dann bleibt aber $[\text{OH}']$ nicht mehr konstant, sondern nimmt mit dem $[\text{J}_3']$ im Verlaufe der Jodatbildung ab. Wir haben also zwei variable Konzentrationen und müssen die kinetische Methode von Harcourt und Esson verlassen. Die Methode der Anwendung zweier variabler neben lauter konstanten Konzentrationen und konstanter Temperatur wurde zuerst von J. J. Hood¹ ausgeführt.

Unsere Zeitgleichung C nimmt die Form an:

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = k_7 [\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3,$$

woraus sich ergibt

$$K_c = k_7 [\text{J}']^6.$$

Wir haben also bei konstantem $[\text{J}']$ eine Reaktion siebenter Ordnung zu erwarten.

Bezeichnen wir die laufende Konzentration von J_3' mit c , die von OH' mit $(a+c)$, wobei $[\text{OH}']$ in Äquivalenten von $[\text{J}_3']$ ausgedrückt werden muß und a den über der äquivalenten Menge liegenden Überschuß bedeutet, so lautet die Differentialgleichung

$$\frac{-dc}{d\vartheta} = k_7 (a+c)^4 c^3,$$

¹ Phil. Mag. [5], 6 (1878), 371; vergl. W. Lash Miller, Transactions of the Roy. Soc. of Canada, 1909.

woraus sich ergibt

$$\therefore k_7 \int d\vartheta = \int \frac{dc}{(a+c)^4 c^3}.$$

Die Lösung des rechtseitigen Integrals verdanke ich Herrn Hermann Rothe. Sie lautet:

$$\int \frac{dc}{(a+c)^4 c^3} = \frac{1}{a^6} \left\{ \frac{60 \frac{c^4}{a^4} + 150 \frac{c^3}{a^3} + 110 \frac{c^2}{a^2} + 15 \frac{c}{a} - 3}{6 \frac{c^2}{a^5} (a+c)^3} + 10 \ln \frac{c}{a+c} \right\} + C.$$

Das numerische Rechnen mit diesem Ausdruck, der durch Einführung der Grenzen natürlich noch komplizierter wird, wäre höchst zeitraubend, und auch die Sicherheit des erhaltenen Resultates würde mit der aufgewandten Mühe in keinem rechten Verhältnisse stehen. Wir ziehen es deshalb vor, $a = 0$ zu setzen, d. h. Trijodion und Hydroxylion in äquivalenten Mengen zur Reaktion zu bringen, und jenen Wert von n zu ermitteln, für welchen sich nach der integrierten Form der Gleichung

$$\frac{-dc}{d\vartheta} = k_n c^n$$

ϑ_* ein konstantes k_n berechnet. Nach Einführung der Grenzen von Zeit und Konzentration lautet der Integralausdruck

$$k_n = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right\}$$

nach welchem sich ohne weiteres die Koeffizienten aller Reaktionsordnungen mit Ausnahme des der ersten berechnen lassen.¹ Wollen wir k_n von den Einheiten des Versuches auf Minuten und Mole pro Liter reduzieren, so ist zu berücksichtigen, daß

$$\text{Dim. } k_n = \text{Zeit}^{-1} \cdot \text{Konzentration}^{1-n}.$$

Die folgenden Versuche zeigen die Werte von k_n für n gleich 3, 6, 7 und 8. Die Konzentration c ist die Jodkonzentration in den bisherigen Einheiten. Sie wurde als Differenz aus dem Gesamtjod und Jodatjod nach dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Analysen- und Fixierverfahren bestimmt.

Reaktionsgemisch: 0·01 KOH + 1·2 KJ + 0·005 J₂.

3. Versuch.

$$t = 25 \cdot 3$$

$\Delta \Phi$	Jodat	c	$10^6 k_3$	$10^{12} k_6$	$10^{14} k_7$	$10^{16} k_8$
—	3·60	95·45	—	—	—	—
4	6·25	92·80	0·79	0·96	1·02	1·1
28	16·95	82·10	0·58	0·88	1·01	1·2
70	27·70	71·35	0·34	0·78	1·03	1·3

Integrationsmittelwert: 1·02

4. Versuch.

$$t = 18 \cdot 3$$

$\Delta \Phi$	Jodat	c	$10^6 k_3$	$10^{12} k_6$	$10^{14} k_7$	$10^{16} k_8$
—	2·50	100·30	—	—	—	—
20	9·10	93·70	0·36	0·39	0·413	0·43
35	16·20	86·60	0·28	0·38	0·425	0·48
60	22·95	79·85	0·20	0·34	0·413	0·50

Integrationsmittelwert: 0·417

Die Versuche wurden mit Absicht nur über einen relativ kleinen Konzentrationsbereich ausgedehnt, weil mit fort schreitender Verarmung des Gemisches an den reagierenden Stoffen die Verschiedenheiten in den Dissoziationsgraden,

¹ Für $n = 1$ geht der Ausdruck in eine unbestimmte Form über, aus welcher die bekannte logarithmische Gleichung abgeleitet werden kann.

namentlich aber die Fehler in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (nicht genaue Äquivalenz von J'_s und OH') sowie die Verunreinigungen der Reagenzien (z. B. Kohlensäuregehalt der Kalilauge) außerordentlich stark ins Gewicht fallen. Ein Vergleich der Koeffizienten in bezug auf Konstanz spricht sehr deutlich dafür, daß unsere Reaktion tatsächlich siebenter Ordnung¹ ist. Die Werte von k_6 zeigen ein starkes Gefälle, die Werte von k_8 einen merklichen Anstieg, während die Koeffizienten k_7 gute Konstanz ergeben.

Die Bedingungen des Reaktionsverlaufes nach Zeitgesetz C sind also sowohl in Carbonat-Bicarbonatlösungen als auch in Laugenlösungen gut zu realisieren. Aus diesem Grunde sowie weil die Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten zufolge der hohen (vierten) Potenz von $[OH']$ eine sehr große ist, ist das Zeitgesetz C zur experimentellen Prüfung unserer Annahme besonders geeignet.

Berechnen wir aus den Integrationsmittelwerten von k_7 der Versuche 3 und 4 den Temperaturkoeffizienten, so erhalten wir

3 · 6,

in guter Übereinstimmung mit dem aus thermochemischen Daten berechneten Werte. Somit haben Rechnung und Experiment übereinstimmend dargetan, daß der Temperaturkoeffizient einer Reaktion je nach der Natur der Lösung sogar der Größenordnung nach (im gegebenen Falle um eine Zehnerpotenz) verschieden sein kann.

Würden wir aus dem gefundenen Laugenwert den für Carbonat-Bicarbonatlösungen gültigen Temperaturkoeffizienten berechnen, so würde sich 29 ergeben. Dieser Wert fällt innerhalb der seinerzeit festgelegten Grenzen und kommt dem wahren Werte wahrscheinlich näher als die experimentell ermittelten.²

Zur Beantwortung der Frage, ob die Reaktionen der Versuche 3 und 4 tatsächlich nach Zeitgesetz C vor sich gehen,

¹ Es ist dies meines Wissens die höchste Ordnung, welche nach der »Method of Guess and Try« (vgl. W. Lash Miller, l. c.) bisher mit Sicherheit ermittelt wurde.

² Es sind dies 20 · 6 und 26 · 2.

wollen wir noch aus diesen Versuchen den Geschwindigkeitskoeffizienten K_c berechnen. Für 25° C. wird in den Einheiten des Versuches $10^{14} k_7 = 0 \cdot 98$, woraus sich für Mole J'_3 pro Liter

$$k_7 = 0 \cdot 98 \times 10^{-14} \times (2 \times 10^4)^6$$

ergibt. Hieraus berechnet sich

$$K_c = k_7 [J']^6 = 0 \cdot 98 \times 10^{-14} \times (2 \times 10^4)^6 \times 1 \cdot 2^6 = 1 \cdot 9 \times 10^{12},$$

der Koeffizient, der sich auf $[J'_3] = 1$, $[\text{OH}'] = 2$ und $[J'] = 1$ als Einheiten bezieht. Wählen wir für alle Konzentrationen als Einheit das Mol, womit

$$\begin{aligned} \frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{-d[\text{OH}']}{d\vartheta} \right\} = \frac{3}{8} \left\{ \frac{d[J']}{d\vartheta} \right\} = 3 \left\{ \frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} \right\} = \\ &= K_c \frac{[\text{OH}']^4 [J'_3]^3}{[J']^6}, \end{aligned}$$

so ist unser Koeffizient noch mit 2^{-4} zu multiplizieren. Wir erhalten sodann

$$K_c = 1 \cdot 2 \times 10^{11}.$$

Würde man die verschiedenen Dissoziationsgrade der einzelnen an der Reaktion beteiligten Elektrolyte in Rechnung ziehen, so würde sich für K_c ein etwas kleinerer Wert ergeben. Zufolge Verzögerung der Reaktion durch Elektrolytwirkung wird K_c zu klein gefunden, der gefundene Wert wäre also etwas zu vergrößern. Die beiden Einflüsse dürften sich ungefähr die Wage halten.

Vergleicht man den eben ermittelten Wert von K_c mit dem in Carbonat-Bicarbonatlösungen gefundenen, so zeigt sich sehr gute Übereinstimmung. Damit ist bewiesen, daß die Reaktionen unserer Laugenversuche tatsächlich dem Zeitgesetz C quantitativ unterliegen.

Zufolge der hohen Potenz von $[\text{OH}']$ im Zeitgesetz C wird der numerische Wert des aus Versuchen mit Carbonat-Bicarbonatlösungen ermittelten Koeffizienten von der Genauigkeit der in Rechnung zu ziehenden Dissoziationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms der Kohlensäure außerordentlich stark beeinflußt. Zur Zeit der Drucklegung der Mitteilung V

waren für diese Konstante zwei Werte bekannt, welche untereinander wesentliche Abweichungen zeigten. Ich hatte die Wahl zwischen dem älteren, von G. Bodländer¹ aus Versuchen von J. Shields² berechneten Werte $1 \cdot 3 \times 10^{-11}$ und dem neueren von H. N. Mc Coy³ 6×10^{-11} . Weil sich mit Hilfe des letzteren Geschwindigkeitskoeffizienten berechneten, die zu richtigen Konstanten für das Jod-Jodatgleichgewicht führten, entschied ich mich für die Mc Coy'sche Zahl. Durch die Übereinstimmung des in Laugenlösungen mit dem in Carbonat-Bicarbonatlösungen gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten ist abermals ein Beweis für die Richtigkeit des Wertes 6×10^{-11} erbracht. Inzwischen haben H. N. Mc Coy und H. J. Smith⁴ und gleichzeitig F. Auerbach und H. Pick⁵ neuerliche Untersuchungen angestellt, die gleichfalls eine Bestätigung der Mc Coy'schen Konstante bilden. Die beiden letztgenannten Forscher konnten außerdem in den Berechnungen von Shields einen Irrtum aufdecken, nach dessen Korrektur auch mit Hilfe der Shields'schen Versuchsergebnisse $6 \cdot 4 \times 10^{-11}$ erhalten werden konnte. Nach dem übereinstimmenden Ergebnis dieser vielen voneinander ganz unabhängigen Untersuchungen muß der Mc Coy'sche Wert endgültig als feststehend angesehen werden.

In der Realisierung der nach Zeitgesetz C verlaufenden Jodatbildung hätten wir ein Verfahren zur genauesten Ermittlung von Hydroxylionkonzentrationen auf kinetischem Wege. Leider wird der Wert des Verfahrens infolge der Elektrolytwirkung wesentlich beeinträchtigt. Sollte es einmal gelingen, letztere exakt in Rechnung zu ziehen, so wäre diese kinetische Methode vollkommen einwandfrei und würde dank der vierten Potenz von $[\text{OH}']$ im Zeitgesetze außerordentlich scharfe Resultate ergeben.

Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten für Laugenlösungen aus dem in Carbonat-Bicarbonatlösungen gefundenen Wert erfolgte in der Mitteilung V

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 35 (1900), 23.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 12 (1893), 174.

³ Amer. Chem. Journ., 29 (1903), 437.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc., 33 (1911), 468.

⁵ Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, 38 (1911), 243.

auf Grund der über den Reaktionsmechanismus gemachten Annahme, welche, obwohl äußerst wahrscheinlich, immerhin Hypothesencharakter besitzt. Die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ergibt sich aber auch — unabhängig von jeder hypothetischen Annahme — mit Notwendigkeit aus dem experimentell ermittelten Zeitgesetze allein. Wir haben nämlich für das Zeitgesetz C zwei Formen

$$\begin{aligned}\frac{-d[J'_3]}{dt} &= K \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J']^6} \\ \frac{-d[J'_3]}{dt} &= K' \frac{[CO_3'']^4 [J'_3]^3}{[HCO_3'']^4 [J']^6},\end{aligned}$$

welche — die rasche Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes $OH' + HCO_3'' \rightleftharpoons CO_3'' + H_2O$ vorausgesetzt — miteinander durch die Relationen

$$\begin{aligned}K' &= K k^4 \\ k &= \frac{[OH'] [HCO_3'']}{[CO_3'']}\end{aligned}$$

verknüpft sind.

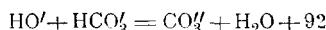
Für die beiden Temperaturkoeffizienten gelten die Gleichungen:

$$\frac{K'_{t+10}}{K'_t} = 23 \quad \text{und} \quad \frac{K_{t+10}}{K_t} = x$$

und für die Geschwindigkeitskoeffizienten die Beziehungen:

$$\begin{aligned}K'_t &= K_t k_t^4 \\ K'_{t+10} &= K_{t+10} k_{t+10}^4\end{aligned}$$

Der Wert von k_{t+10} lässt sich aus k_t mit Hilfe der bekannten Wärmetönung¹



nach der Isochorengleichung

$$\log \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{92 \times 10}{0.0457 \times 298^2}$$

berechnen, wonach wir erhalten

$$k_{t+10} = 1.685 k_t.$$

Durch Division der beiden Gleichungen für K'_t und K'_{t+10} und Einsetzung des Wertes von k_{t+10} ergibt sich sodann

$$x = \frac{23}{1.685} = 2.9 \doteq 3$$

nach demselben Ansatz, nach welchem x in Mitteilung V berechnet wurde.

1 In Ostwald'schen Kalorien. Auch die folgenden Wärmetönungen sind in dieser Einheit angegeben.

Wenn in der Mitteilung V die (etwas umständlichere) Berechnung des Laugenwertes auf Grund der über den Mechanismus der Reaktion getroffenen Annahme vorgenommen wurde, so geschah dies, um zu zeigen, daß diese Berechnung zu demselben Ansatz führen muß wie die Berechnung auf Grund des Zeitgesetzes allein.

Die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hat also nichts Befremdendes an sich. Weil aber die aus der Berechnung hervorgehende starke Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten mit den bisherigen Erfahrungen, wonach die Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen im allgemeinen nur geringen Schwankungen unterworfen sind (R. G. T.-Regel), im Widerspruch stand, war die experimentelle Nachprüfung immerhin wünschenswert, wenn nicht notwendig.

Indirekt hat endlich die Koinzidenz zwischen Rechnung und Experiment den Beweis dafür erbracht, daß die Potenzexponenten von $[\text{OH}^-]$ in unseren Zeitgesetzen richtig ermittelt worden sind.

Die Temperaturkoeffizienten und Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen.

Die ermittelten Werte der Geschwindigkeits- und Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze der einzelnen Jodlaugenreaktionen sollen nunmehr besprochen und die besten Werte als solche hingestellt werden. Ferner wird die Frage zu erörtern sein, ob es nicht in den Fällen, wo sich der experimentellen Ermittlung der kinetischen Größen Schwierigkeiten in den Weg stellten, angezeigt wäre, die kinetischen Koeffizienten aus den Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen zu berechnen. Im Hinblick darauf, daß alle unsere Versuche und Berechnungen den Zusammenhang zwischen den Zeitgesetzen und Gleichgewichten der Jodlaugenreaktionen unzweifelhaft dargetan haben, wäre ein solcher Vorgang vollkommen gerechtfertigt und überall dort zulässig, wo die Gleichgewichtsgrößen genauer bekannt sind als die kinetischen Koeffizienten.

Zeitgesetz A. Wir wollen an dem aus einer größeren Anzahl gut übereinstimmender Einzelmessungen als Mittelwert berechneten Koeffizienten¹ $K_a = 87$ festhalten. Als Temperaturkoeffizienten wählen wir gleichfalls den experimentell ermittelten Laugenwert $\tau_a = 2 \cdot 1$.

¹ Dieser und alle folgenden Geschwindigkeitskoeffizienten gelten für 25° C.

Für die analoge Hypobromitreaktion (Mitteilung II und IV) wurde $K_d = 2 \times 10^{-1}$ und der Carbonat-Bicarbonatwert $\tau_a = 1 \cdot 7$ gefunden. Nach der neueren Erkenntnis hätten wir nunmehr für Laugenlösungen den Temperaturkoeffizienten $\tau_a = 2 \cdot 9$ anzunehmen. Berechnen wir auf Grund dieses neuen Wertes die Verhältniszahl der Geschwindigkeiten der Hypojodit- und Hypobromitreaktion für dieselben Versuchsbedingungen, unter welchen auch die experimentelle Ermittlung der Verhältniszahl erfolgte, so erhalten wir 14200, während das Experiment 35000 ergab. Die Differenz liegt innerhalb des Versuchs- und des durch die Inkonstanz von e bedingten Rechenfehlers.

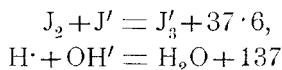
Zeitgesetz B. Der Verlauf der Jodatbildung nach dem Zeitgesetz B ist nach allen Erfahrungen in Carbonat-Bicarbonatlösungen leichter zu realisieren als in Laugenlösungen. Wir werden daher den in ersteren Lösungen gefundenen Werten den Vorzug geben müssen.

Im allgemeinen neigen die Temperaturkoeffizienten zufolge des Einflusses der Nähe des Zeitgesetzes C dazu, zu klein gefunden zu werden. Wir werden daher den kleinsten Fehler begehen, wenn wir von den gefundenen Koeffizienten den größten als den wahrscheinlichsten hinstellen. Letzterer ist $6 \cdot 9$ oder rund $7 \cdot 0$. Wir haben also für Carbonat-Bicarbonatlösungen $\tau_b = 7 \cdot 0$, woraus sich für Laugenlösungen $\tau_b = 4 \cdot 1$ berechnet.

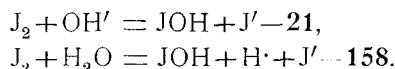
Aus den Werten von τ_a und τ_b ergibt sich die Wärmetönung



und unter Heranziehung der Reaktionswärmen



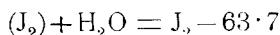
für den Vorgang der Jodhydrolyse:



Diese Wärmetönungen der Jodhydrolyse sind noch nicht auf anderem Wege ermittelt worden. Aus den Messungen von M. Berthelot¹ geht nur hervor, daß die Bildung von JOH

¹ Ann. chim. et phys. [5], 13, (1878), 20.

aus festem Jod und Lauge von einer Temperaturerniedrigung begleitet ist und daß die Wärmeabsorption größer als $25K$ sein muß. Da nach G. V. Sammet¹ auf die Lösungswärme des festen Jodes



64 Kalorien entfallen, so kann die Bildungswärme von JOH aus gelöstem Jod und Alkali sowohl positiv wie negativ, allem Anscheine nach aber nur sehr klein sein.

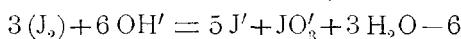
Die Wärmetönung der Jodhydrolyse könnte sowohl auf statischem wie auf kalorimetrischem Wege festgelegt werden. Im ersteren Falle wäre es notwendig, die Gleichgewichtskonstante nach dem von W. C. Bray² angewandten Verfahren für zwei Temperaturen zu ermitteln und hieraus die Wärmetönung zu berechnen. Zur Festlegung der Reaktionswärme auf kalorimetrischem Wege würde es genügen, die Temperaturerniedrigung bei der Reaktion zwischen Jod und Alkali zu messen und für die gleichzeitig verlaufende Jodatbildung, deren Zeitgesetze nunmehr bekannt sind, eine entsprechende Korrektur anzubringen. Ich behalte mir vor, auf diesen Gegenstand in einer folgenden Mitteilung zurückzukommen.

Wenn einmal die Wärmetönung der Jodhydrolyse genau bekannt sein wird, so wird es angezeigt sein, aus letzterer und dem Temperaturkoeffizienten $\tau_a = 2 \cdot 1$ den Temperaturkoeffizienten τ_b des Zeitgesetzes B zu berechnen.

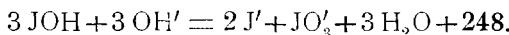
Aus unserer Wärmetönung



und der von M. Berthelot gemessenen Reaktionswärme



ergibt sich schließlich die gleichfalls noch unbekannte Wärmetönung



Was den Geschwindigkeitskoeffizienten des Zeitgesetzes B anbelangt, so wäre zu erwägen, ob derselbe nicht vorteilhaft aus dem Koeffizienten K_a und der von W. C. Bray und

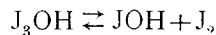
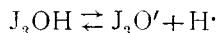
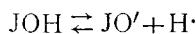
¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 53 (1905), 641.

² Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

E. L. Connolly¹ vor kurzem korrigierten Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[\text{JOH}][\text{H}\cdot][\text{J}']}{[\text{J}_2]} = 3 \times 10^{-13}$$

zu berechnen wäre. Tut man dies, so erhält man $K_b = 0 \cdot 14$, während in Carbonat-Bicarbonatlösungen $K_b = 2$ gefunden wurde. Im Hinblick darauf, daß K_b im allgemeinen die Tendenz zeigt, experimentell zu groß gefunden zu werden, wäre die Differenz leicht zu erklären. Solange aber über die Konstanten der Gleichgewichte



nichts Näheres bekannt ist, erscheint eine zu weit gehende Berücksichtigung des statischen Wertes verfrüht. Wir wollen daher einstweilen an dem kleinsten der kinetisch ermittelten Koeffizienten $K_b = 2$ als dem wahrscheinlichsten festhalten.

Zeitgesetz C. Unter den Temperaturkoeffizienten wählen wir den in vorliegender Mitteilung ermittelten Laugenwert $\tau_c = 3 \cdot 6$, nachdem derselbe aus Koeffizienten berechnet wurde, welche sehr befriedigende Konstanz zeigten.

Der in Carbonat-Bicarbonatlösung ($K_c = 1 \cdot 5 \times 10^{11}$) und der in Laugenlösung ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient ($K_c = 1 \cdot 2 \times 10^{11}$) zeigen untereinander genügende Übereinstimmung. Weil bei der Berechnung beider Werte die Dissoziationsverhältnisse vernachlässigt wurden, was im ersten Falle zulässiger war als im zweiten, und weil nur im ersten Falle für die Elektrolytwirkung eine Korrektur angebracht wurde, wollen wir an dem Geschwindigkeitskoeffizienten $K_c = 1 \cdot 5 \times 10^{11}$ als dem wahrscheinlicheren festhalten.

Zeitgesetz D. Die Reaktion dieses von S. Dushman² aufgedeckten Zeitgesetzes hat in einer Essigsäureacetatlösung einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Dushman gibt

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 33 (1911), 1485.

² Journ. phys. Chem., 8 (1904), 453.

1·4 an. Berechnet man aus seinen bei drei Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten die Temperaturkoeffizienten, so erhält man folgende drei Werte:

$K \times 10^{-10}$	t	τ
5·90	37	1·20
3·90	14	1·36
2·54	0	1·25

Dushman, welcher das Zeitgesetz aus den Versuchen bei 0° C. ermittelt hat, hat offenbar auch den für diese Temperatur geltenden Temperaturkoeffizienten festlegen wollen und den Wert 1·36 gewählt, den er auf 1·4 abrundete. Nachdem sich aber alle unsere Zeitgesetze auf 25° C. beziehen, wollen wir an den zwischen 14° und 37° ermittelten Koeffizienten $\tau_d = 1·2$ festhalten. Letzterer Wert stimmt auch mit dem über das Intervall 37—0 berechneten sehr gut überein, was deshalb hervorzuheben ist, weil K für $t = 14$, als aus einem einzigen Versuchsergebnis berechnet, relativ unsicher ist.

Berechnen wir auf Grund des Koeffizienten 1·2 den Wert von K_d des Zeitgesetzes D

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = K_d \frac{[\text{JO}_3'][\text{J}']^2}{[\text{OH}']^2}$$

für $t = 25$, so erhalten wir $K_d = 1·3 \times 10^{-18}$.

Bei der Ermittlung des Jod-Jodatgleichgewichtes in Mitteilung V ist ein geringfügiges Versehen vorgekommen, das nunmehr richtiggestellt werden soll. Verwendet man zur Berechnung von Gleichgewichten Zeitgesetze, so müssen sich letztere offenbar auf vergleichbare Umsätze beziehen. Ziehen wir das Zeitgesetz D in seiner obigen Form heran, so muß dem Zeitgesetz C folgende Gestalt

$$\frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} \right\} = \frac{1}{3} K_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^6}$$

gegeben werden und statt K_c hat $\frac{1}{3} K_c$ in Rechnung zu treten.¹ Das Jod-Jodatgleichgewicht ergibt sich sodann aus der Gleichung

$$\frac{[\text{JO}_3'][\text{J}']^8}{[\text{J}']^3[\text{OH}']^6} = \frac{\frac{1}{3} K_c}{K_d} = \frac{1 \cdot 5 \times 10^{11}}{3 \times 1 \cdot 3 \times 10^{-18}} = 4 \times 10^{28}$$

in guter Übereinstimmung mit dem auf statischem und elektrochemischem Wege ermittelten Werte 6×10^{28} von G. V. Sammet.²

Die Übereinstimmung ist eine derart befriedigende, daß eine Korrektion des kinetischen Koeffizienten, etwa von K_c , aus dem Werte von K_d und der Gleichgewichtskonstante unnötig und — mit Rücksicht darauf, daß auch letztere mit einem kleinen Fehler³ behaftet ist — auch nicht zulässig

¹ K_c und K_d wären nur dann ohne weiteres in Rechnung zu setzen, wenn sie sich nicht auf Mole, sondern auf Grammäquivalente pro Liter als Konzentrationseinheiten beziehen würden. Wir hätten sodann die Relation

$$\frac{-d[\text{J}']}{d\vartheta} = \frac{-d[\text{OH}']}{d\vartheta} = \frac{d[\text{J}']}{d\vartheta} = \frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta}$$

und nur einen Geschwindigkeitskoeffizienten für alle Differentialquotienten. Da es aber nun einmal üblich ist, die Gleichgewichtskonstanten auf Litermole der in das Gleichgewicht eintretenden Stoffe zu beziehen, so müssen wir bei den Geschwindigkeitskoeffizienten, wenn wir aus letzteren Gleichgewichte berechnen sollen, konform vorgehen. Wir haben dann die Beziehung

$$\frac{1}{3} \left\{ \frac{-d[\text{J}']}{d\vartheta} \right\} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{-d[\text{OH}']}{d\vartheta} \right\} = \frac{1}{8} \left\{ \frac{d[\text{J}']}{d\vartheta} \right\} = \frac{d[\text{JO}_3']}{d\vartheta}$$

und für den Differentialquotienten einer jeden Molekülgattung einen eigenen Geschwindigkeitskoeffizienten, deren Verhältniszahlen durch die Koeffizienten der Bruttogleichung gegeben sind.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 53 (1905), 641. Vgl. auch Mitteilung V.

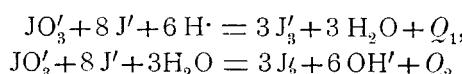
³ Nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. R. Luther ist bei der Ermittlung der Gleichgewichtskonstante durch Sammet die Adsorption von Jod durch Jodsilber, für welche einige Versuche von J. M. Eder sprechen, unberücksichtigt geblieben. Auf die Größenordnung der Konstante ist dieses Moment jedenfalls von keinem Einfluß, was aus der Übereinstimmung mit den elektromotorischen Messungen zur Genüge hervorgeht.

erscheint. Dasselbe gilt, wie gleich gezeigt werden wird, bezüglich der Temperaturkoeffizienten und der Wärmetönung.

Für unsere Zeitgesetze ergeben sich also nachfolgende Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturkoeffizienten.

Zeitgesetz	K	Mineral-säure	Temperaturkoeffizienten ¹		
			HAc + NaAc	NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃	Alkali-lauge
A	87	0·97	0·98	1·2	2·1
B	2	9·0	8·8	7·0	4·1
C	$1·5 \times 10^{11}$	80	76	29	3·6
D	$1·3 \times 10^{-18}$	1·2	1·2	2·0	5·5

Aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze C und D lassen sich die Wärmetönungen der Reaktionen



berechnen und aus der nachstehenden Übersicht mit den auf ganz anderen Wegen² erhaltenen Werten verglichen.

Q ₁	Q ₂	Methode	Autor
747	—75	kinetisch	Skrabal
750	—72	kalorimetrisch	Berthelot
755	—67	»	Thomsen
797	—25	statisch	Sammet

Die Übereinstimmung der auf kinetischem Wege festgesetzten Werte mit den kalorimetrischen ist eine über alle Erwartung gute und weit bessere als die der aus den Gleich-

¹ Die experimentell beobachteten Koeffizienten, aus welchen die übrigen berechnet wurden, sind in fetten Lettern gesetzt.

² Literatur in der Mitteilung V.

gewichtskonstanten berechneten. Die Abweichung der kinetischen Werte von den kalorimetrischen ist ferner keine größere als die der kalorimetrischen untereinander. Hiermit ist zur Genüge dargetan, daß sich nicht nur Gleichgewichtskonstanten, sondern auch Wärmetönungen aus kinetischen Messungen exakt ermitteln lassen.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit wirft neues Licht auf die Temperaturkoeffizientenfrage. Während man bisher fast immer der Meinung war, daß die Temperaturkoeffizienten von Dunkelreaktionen bei mittleren Temperaturen um 2 und 3 herum liegen und voneinander nur unwesentlich abweichen, lehrt unser Ergebnis, daß dieselben innerhalb sehr weiter Grenzen variieren können und daß diese Elastizität der Temperaturkoeffizienten aus den Zeitgesetzen und der relativ raschen Einstellungsgeschwindigkeit einzelner Gleichgewichte mit Notwendigkeit hervorgeht. Die Geschwindigkeit kann mit der Erhöhung der Temperatur außerordentlich zunehmen ($\tau = 80$), sie kann unverändert bleiben ($\tau = 1$) oder auch abnehmen¹ ($\tau = 0.97$).

Theoretisch können die Temperaturkoeffizienten jeden beliebigen positiven endlichen Wert besitzen. Praktisch wird den Schwankungen der Koeffizienten dadurch eine Grenze gesetzt, daß 1. die Wärmetönungen chemischer Reaktionen — von dem Atomzerfall radioaktiver Elemente muß hier abgesehen werden — die Größenordnung $10^3 K$ nicht überschreiten und 2. die Molekülkoeffizienten in den

¹ Dieser Fall ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Eine von Clara C. Benson (Journ. physic. Chem., 7 [1903], 356, und 8 [1904], 116) festgestellte Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur bezieht sich auf eine »induzierte Reaktion« und ist sehr wahrscheinlich auf die Abnahme des Induktionsfaktors mit der Erhöhung der Temperatur zurückzuführen, eine Möglichkeit, die auch von der Verfasserin ventiliert worden ist. Wie ich an anderer Stelle (A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, Stuttgart 1908) gezeigt habe, nimmt der Induktionsfaktor mit der Erhöhung der Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion, die unter anderem auch durch Temperatursteigerung bewerkstelligt werden kann, ganz allgemein ab. Die Beobachtung von Benson hat also mit dem Falle $\tau < 1$ allem Anschein nach nichts zu tun. Die Entdeckung eines Temperaturkoeffizienten $\tau < 1$ scheint mir aber nur eine Frage der Zeit zu sein.

Reaktionsgleichungen und ebenso die Exponenten der in das Zeitgesetz eintretenden Konzentrationen nach oben erfahrungsgemäß begrenzt sind.

Nehmen wir etwa an, wir hätten eine Reaktion, die sowohl in mineralsauren als auch in Alkalilaugenlösungen meßbar verläuft und deren Zeitgesetz die Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionkonzentration in der achten Potenz enthält, so würde der eine der beiden Temperaturkoeffizienten 500 mal so groß als der andere gefunden werden müssen.

Aus unserer Übersicht läßt sich vielleicht herauslesen, daß die Reaktionen mit abnorm großen oder kleinen Temperaturkoeffizienten in Lösungen vor sich gehen, in welchen der Umsatz äußerst gering oder der Verlauf unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam ist. Damit wäre erklärt, woran es gelegen ist, daß derartige Reaktionen bisher nicht oder nur selten beobachtet wurden. Die Schwierigkeiten, die die Messung solcher Reaktionen bereitet, sind im wesentlichen analytischer Natur, scheinen mir aber nicht unüberwindbar zu sein.

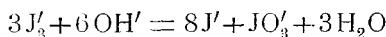
Zusammenfassung.

In der Mitteilung V wurde dargetan, wie sich aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze der Jodlaugenreaktionen die Wärmetönungen der letzteren berechnen lassen.

Der Berechnung lag der Gedanke zugrunde, daß der numerische Wert der Temperaturkoeffizienten solcher Reaktionen, in deren Zeitgesetz die Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionkonzentration eintritt, davon abhängig sein muß, ob die Reaktion in mineralsaurer Lösung oder Alkalilaugenlösung oder in einer Carbonat-Bicarbonatlösung usw. verläuft. Ist einer der Temperaturkoeffizienten experimentell ermittelt worden, so lassen sich die anderen unter der Voraussetzung einer gehörig raschen Einstellungsgeschwindigkeit der Gleichgewichte $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$, $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$ usw. aus den Wärmetönungen der letzteren Reaktionen mit Hilfe der Isochorengleichung berechnen.

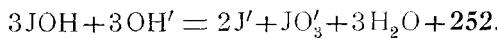
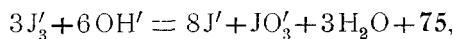
Diese Rechnung führte einerseits für die Temperaturkoeffizienten zu Werten, aus welchen sich die Wärmetonungen der Jodlaugenreaktionen in Übereinstimmung mit den kalorimetrisch festgesetzten Beträgen ermitteln ließen, andererseits aber zu dem Resultate, daß die Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen, die nach den bisherigen Erfahrungen untereinander nur wenig abweichen und keineswegs größeren Schwankungen unterliegen, bei einer und derselben Reaktion und Temperatur sogar der Größenordnung nach verschieden sein können.

Im Hinblick darauf war die experimentelle Nachprüfung der angeschnittenen Frage geboten. Zu dem Zwecke wurde die bisher in einer Carbonat-Bicarbonatlösung gemessene Reaktion



in einer Kalilaugenlösung untersucht. Die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten stimmten mit den berechneten gut überein.

Aus den neuerlich festgestellten Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen lassen sich folgende Wärmetonungen (in Ostwald'schen Kalorien) berechnen:



Der erste Wert stimmt sehr gut mit den von J. Thomsen und M. Berthelot kalorimetrisch festgestellten Wärmetonungen überein. Die Wärmetonungen der beiden letzten Reaktionen sind bisher noch nicht auf anderem Weg ermittelt worden.

Aus dem Ergebnis vorliegender Arbeit läßt sich schließen, daß den Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen theoretisch jeder beliebige positive endliche Wert zukommen kann. Praktisch wird der Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten dadurch eine Grenze gesetzt, daß sowohl die Wärmetonungen chemischer Reaktionen als auch die Exponenten, mit welchen die Konzentrationen in die Zeit-

gesetze eintreten, erfahrungsgemäß nach oben hin begrenzt sind. Es wurde schließlich der Grund erörtert, woran es wahrscheinlich gelegen ist, daß Reaktionen mit abnorm großen oder abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten bisher nicht oder nur selten beobachtet wurden.

Dem Vorstand unseres Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, sage ich wieder für die Förderung meiner Arbeit Dank.
