



TITLE:

Über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodion

AUTHOR(S):

Sasaki, Nobuji

CITATION:

Sasaki, Nobuji. Über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodion. Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University. Series A 1924, 7(4): 205-279

ISSUE DATE:

1924-06-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/256673>

RIGHT:

Über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodion.

Von

Nobuji Sasaki.

(Eingegangen am 17. Januar 1924)

In der vorliegenden Mitteilung beabsichtige ich eine vom Standpunkte der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführte Untersuchung über die Natur der chemischen Umsetzung zwischen Fe^{+++} und J' in wässriger Lösung mitzuteilen.¹⁾

Da es vorläufig nachgewiesen wurde, dass das FeCl_2 , eins der Reaktionsprodukte, auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine hemmende Wirkung ausübt, so wurde, um diesen verwickelnden Einfluss möglichst zu vermeiden, die kinetische Untersuchung durch Messung der Anfangs geschwindigkeit der Reaktionsflüssigkeiten von verschiedener Anfangskonzentration ausgeführt.

1. VERSUCHSANORDNUNG UND VERSUCHSMETHODE.

Eine Präzisionsbürette.— Es wurde zunächst, um ein beliebig langsames Abfließenlassen einer Reagenslösung leicht zu erzielen, eine „Präzisionsbürette“ ersonnen.

Diese Bürette besteht aus zwei Teilen, welche mit einem Stückchen von starkwandigem Gummischlauch G wie in Fig. 1. fest verbunden sind. Der erste Teil besteht aus einem Messingzylinder Z und einem vollkommen wasserdicht bewegbaren Stempel S, welcher vermittelt Schraubenvorrichtung glatt auf- und abbewegt werden kann. Der

¹⁾ Über die photochemische Untersuchung derselben Reaktion vgl. meine Mitteilung, diese Memoirs, V, 316 (1922), und auch Zeit. anorg. u. allg. Chem. **122**, 61 (1922).

letztere Teil besteht aus einer mehrmals umgebogenen Glasröhre mit mehreren Glaskugeln und Hähnen. Der Zylinderraum unterhalb des Stempels, dessen Volum im Maximum etwa 5 ccm beträgt, der obere Teil der Glaskugel K_1 und das Zweigrohr R_1 sind mit Wasser gefüllt, der untere Teil der Kugel K_1 und der daran anschliessende U-förmige Teil der Glasröhre mit einer geeigneten Menge Quecksilber, und schliesslich ist der ganze andere Teil der Glasröhre, d. h. vom oberen Ende der Quecksilberkuppe bis zum Ende der Ausflussspitze, mit einer abzulassenden Reagenslösung gefüllt, welche offenbar mit Quecksilber nicht reagieren darf. Der senkrechte Teil der Glasröhre R_2 ist eine gewöhnliche Bürette von etwa 15 cm Länge und 3 ccm Inhalt, welche durch Skalenteilstriche auf 1/100 ccm eingestellt ist und unten ihren Nullpunkt hat. Um die umgebogene lange Glasröhre vor leichtem Zerbrechen zu schützen, wurde sie unterhalb des Hahns H_1 knieförmig abgebogen, um sie mit dem unteren Teil des Skalenrohrs an einander fest zu binden.

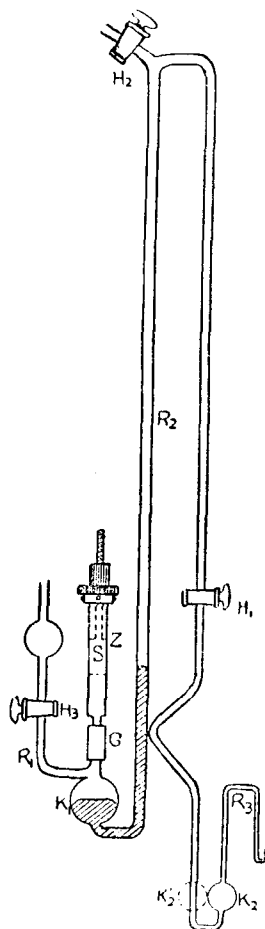


Fig. 1

K_2 ist eine kleine Kugel von etwa 3 ccm Inhalt und befindet sich stets im Thermostatenwasser; sie dient zur Vorwärmung bzw. Vorkühlung der Reagenslösung. Je nachdem die Temperatur des Thermostaten höher oder niedriger als die der Reagenslösung ist, muss die Kugel die Stellung K_2 oder K'_2 nehmen, was offenbar nötig ist, um die

Vermischung einer wärmeren Reagenslösung mit einer kälteren zu vermeiden. Der Teil R_3 der Glasröhre von dieser Kugel bis zur Ausflussspitze ist eine Kapillare, welche die vorgewärmte Reagenslösung vor der Temperaturänderung schützt. Die Ausflussspitze, welche während des Versuches in die Reaktionsflüssigkeit getaucht sein soll, ist zweckmässig hakenförmig nach oben gerichtet, wodurch man den Übelstand vermeiden kann, dass die konzentrierte schwere Reagenslösung in der Spitze durch die leichte Reaktionsflüssigkeit ersetzt wird.

Beim Hineinschrauben des Stempels steigt die Quecksilberkuppe im Skalenrohr auf und dementsprechend fliesst aus der Spitze eine Menge Reagenslösung aus, welche leicht an der Quecksilberkuppe abgelesen werden kann.

Da eine Drehung der Schraube etwa 0,1 ccm entspricht, so kann man mittels dieser Präzisionsbürette eine so kleine Menge wie 0,002–3 ccm Reagenslösung leicht und sicher ablassen.

Es sei hier noch zu betonen, dass, wenn die Ausflussspitze auch ganz offen gelassen ist, keine äussere mechanische Störung ein winziges Heraustreten der Reagenslösung hervorruft.

Füllung der Präzisionsbürette.— Nachdem man den Stempel möglichst hoch herausgeschraubt, die Hähne H_1 und H_3 geöffnet und H_2 geschlossen hat, hält man die Bürette in umgekehrter Lage, und durch langsames Hineinleiten des Wassers durch den Hahn H_3 , füllt man damit völlig die ganze Bürette, welche dann mit geschlossenem Hahn H_1 in ihre gewöhnliche Lage zurückgebracht wird. Danach lässt man etwa 10 ccm reines Quecksilber durch den Hahn H_3 in die Kugel K_1 hineinfallen und schliesst dann den Hahn H_3 und öffnet H_1 . Darauf lässt man durch Hineinschieben des Stempels das Quecksilber bis zum oberen Ende des Skalenrohrs aufsteigen und durch Öffnen des Hahns H_2 das noch im Glasrohr R_3 gebliebene Wasser ausfliessen und dann die Quecksilberkuppe wieder bis zu ihrer früheren Stelle hinabsteigen. Wenn man nun die Spitze in die Reagenslösung taucht und an dem Hahn H_2 saugt, so tritt die Lösung in die Bürette hinein und füllt ihren ganzen Raum bis zur Quecksilberkuppe. Durch Wiederholung desselben Prozesses kann man schliesslich die Bürette

mit der reinen Reagenslösung erfüllen. Der Hahn H_2 wird zuletzt geschlossen. Die Bürette ist nun zum Gebrauch fertig. Die Wiederauffüllung der bei jedem Versuche verbrauchten Reagenslösung kann, ohne an dem Hahn H_2 zu saugen, einfach durch Herausschieben des Stempels geschehen.

Andere Vorrichtungen und Versuchsmethode.— Ein mit einem kleinen Rührer versehenes 100 ccm Becherglas, welches als ein Reaktionsgefäß dient, wird am Stativ in Thermostatenwasser eingetaucht. Ein Stückchen weisse Porcellanplatte an der Hinterseite des Becherglases ermöglicht, wenn mit weissem Licht beleuchtet, die genaue Erkennung der Färbung der Reaktionsflüssigkeit, die durch die Entstehung der Jodstärke herbeigeführt wird.

Das Becherglas enthält am Anfang eine der beiden reagierenden Lösungen (etwa 20 ccm), in welche die Ausflussspitze der Präzisionsbürette eingetaucht wird. Die andere Lösung (etwa 10 ccm) wird in einem kleinen, innen, um die Flüssigkeit vollständig ausfliessen zu lassen, mit reinem Paraffin übergezogenen Becherchen im Thermostatenwasser vorgewärmt. Als Indikator benutzt man eine Stärkelösung, welche vorher einer der beiden Lösungen hinzugefügt wird.

Setzt man den Gehalt des Becherchens zur Lösung im Reaktionsgefäß hinzu, so tritt die Reaktion ein, wonach man die Zeit des Blauwerdens der Lösung beobachtet. Nun fügt man die Thiosulfatlösung derart hinzu, dass die Blaufarbe der Jodstärke dadurch stets gerade erlischt. Nachdem man eine bestimmte Menge von Thiosulfat zugesetzt hat, beobachtet man wieder die Zeit des Blauwerdens der Lösung. Dividiert man die zugesetzte Menge Thiosulfat durch die Länge der Zeit, so erhält man die „praktische Anfangsgeschwindigkeit“, welche natürlich etwas kleiner sein muss als die wahre (S. 269).

Im allgemeinen folgt das Blauwerden nicht gleich nach dem Zusammengiessen der reagierenden Lösungen statt, weil die Empfindlichkeit der Stärke gegen Jod, wie erwiesen wurde, nicht gross genug ist. Bei der obigen Messung kann der daraus sich ergebende Fehler kaum in Betracht kommen. Bei der sehr kleinen Reaktions-

geschwindigkeit tritt die Blaufärbung nur sehr langsam und undeutlich auf, so dass sie uns keine scharfe Messung der Zeit erlaubt. Da aber in meiner Methode für Geschwindigkeitsmessung zwei solche nacheinanderfolgenden Farbenbeobachtungen zu machen sind, so wird der systematische Fehler mindestens grösstenteils vermieden werden. Diese Versuchsmethode gestattet noch, die Konzentrationsverminderung des KJ, die hemmende Wirkung des befreiten Jodes und die ziemlich schnell vor sich gehende Reaktion zwischen Thiosulfat und FeCl_3 ¹⁾ völlig ausser Betracht zu lassen.

Die zur Reaktionslösung zuzusetzende Thiosulfatmenge muss derart gewählt werden, dass sie von der KJ-Menge unabhängig, stets einem Hundertstel der benutzten Ferrisalzmenge entspricht. Solche Sorgfalt gestattet uns, einerseits den Einfluss der Ferrisalznahme und die verzögernde Wirkung des Ferrosalzes aufs mindeste einzuschränken, und andererseits die erhaltenen Ergebnisse ihrer Vergleichbarkeit zu versichern. Diese Probleme werden noch weiter unten vom mathematischen Standpunkte behandelt werden.

2. ÜBER DIE LICHTEMPFLINDLICHKEIT DER VOM ABGESCHIEDENEN JOD BEFREITEN FERRICHLORID-JODKALIUM-LÖSUNG.

Es wurde die Lichtempfindlichkeit der sich umwandelnder FeCl_3 -KJ-Lösung untersucht, welche vom abgeschiedenen Jod durch Thiosulfat stets befreit wurde. Aus den mit verschiedenen Lichtstärken ausgeführten Versuchsergebnissen (Tabelle 1) ergibt sich die Nichtempfindlichkeit der Lösung. Diese Tatsache ist von theoretischer Bedeutung, weil danach die hemmende Wirkung des Lichts auf die Ferrisalz-Jodid-Reaktion nur in Gegenwart von freiem Jod stattfinden kann.²⁾ Eine experimentelle Bedeutung hat sie auch, weil sie gestattet, Versuche im offenen Zimmer ohne Besorgnis um Licht auszuführen.

1) Hewitt und Mann, Trans. Chem. Soc., **103**, 324 (1913).

2) Vgl. Fussanmerkung auf S. 205.

TABELLE 1.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

1) 2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 FeCl₃+Stärke+Wasser.

Gesamtolum = 30 ccm.

2) 5 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 FeCl₃+3 ccm ca.m/10 FeSO₄
+ Stärke + Wasser. Gesamtolum = 33 ccm. Temperatur=24°.

Lichtart	$v \times 10^5$	
	(1)	(2)
Sehr kleine Lampe	420	58
Diffundiertes Tageslicht	420	58
1500-Watt Lampe	430	59

Die Anfangsgeschwindigkeit v gibt hier und hernach diejenige Menge eines reagierenden Stoffes in 1/10 Millimolen an, welche in der ganzen Reaktionsflüssigkeit pro Sekunde chemisch umgesetzt wird.

3. ÜBER DIE WIRKUNG DER STÄRKE AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Betreffs der als Indikator benutzten Stärke gaben die mit verschiedenen Mengen derselben ausgeführten Versuche folgende Anfangsgeschwindigkeiten :—

TABELLE 2.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 FeCl₃+ a ccm 2 proz. Stärkelösung + b ccm n HCl+Wasser. Gesamtolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

a	$v \times 10^5$	
	$b=0$	$b=1$
1	423	541
24	415	530

Da wie ersichtlich die verschiedenen Stärkemengen keine nennenswerte Änderung der Geschwindigkeit hervorrufen, so braucht man in folgenden Versuchen keine streng bestimmte Menge Stärke anzuwenden.

Es sei hier nicht ungelegen, die interessante Erscheinung zu beschreiben, dass die Stärke bei Gegenwart von freiem Jod eine beträchtliche beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann. Diese Wirkung ist aber, wie man leicht denken würde, nicht dadurch zu erklären, dass das befreite Jod durch die sofortige Aufnahme durch Stärke stets ausser dem Reaktionsgebiet weggenommen wird; denn die durch Stärke beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit ist viel grösser als die der durch Thiosulfatzusatz vollständig vom Jod befreiten reagierenden Lösung.

Verschiedene Mengen von Stärke wirken auf die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich gleich beschleunigend ein, um dann aber desto früher ihre Wirksamkeit zu verlieren, je geringer ihre Konzentration ist.

4. ÜBER DIE WIRKUNG DES TETRATHIONATS AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Was der Einfluss des bei der Geschwindigkeitsmessung entstehenden Tetrathionats auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, so wurde gefunden (Tabelle 3), dass seine hemmende Wirkung etwas stärker als NaCl, aber viel schwächer als Na₂SO₄ ist. Seine Wirkung kann also in vielen Fällen vernachlässigt werden. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt :--

TABELLE 3.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

- | | |
|---|--|
| 1) 5 ccm m/20 Na ₂ S ₄ O ₆ | } +5 ccm m/10 KJ + 1 ccm m/10 FeCl ₃
+5 ccm m/10 NaCl + Stärke + Wasser. |
| 2) 5 ccm m/20 Na ₂ SO ₄ | |
| 3) 5 ccm m/10 NaCl | |

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

	Reaktionsflüssigkeit		
	(1) Na ₂ S ₄ O ₆	(2) Na ₂ SO ₄	(3) NaCl
$v \times 10^5$	350	75,1	369

5. ÜBER DIE WIRKUNG DES FERROCHLORIDS AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Betreffs dieser oben angedeuteten hemmenden Wirkung wurde aus folgenden Tatsachen festgestellt, dass sie fast allein aus seinem Kation Fe⁺⁺ herrührt:—

1. Falls das Anion diese Wirkung ausübt, so müssen die Salze vom gleichen Typus wie FeCl₂ eine ähnliche Wirkung haben. In der Tat ist dies aber nicht der Fall, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich¹⁾:—

TABELLE 4.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 ccm m/10 MCl₂+2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 FeCl₃+Stärke
+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

MCl ₂	$v \times 10^5$
ohne Zusatz	493
FeCl ₂	79,3
MgCl ₂	374
MnCl ₂	371

2. Bei Vorhandensein eines Überschusses eines stark dissoziierenden Chlorides darf ein weiterer Zusatz einer kleinen Menge von

¹⁾ CdCl₂ wirkt fast ebenso stark hemmend wie FeCl₂ ein.

indifferenten Chloriden keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, sofern das Anion allein in Frage kommt. Aus den mit $MnCl_2$, $MgCl_2$ und $FeCl_2$ bei Gegenwart von überschüssigem $NaCl$ ausgeführten Versuchsergebnissen (Tabelle 5) lernt man, dass $FeCl_2$ allein verzögernd einwirkt¹⁾.

TABELLE 5.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

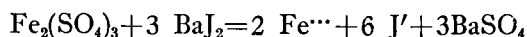
5 ccm m/10 MCl_2 + 4 ccm m/10 KJ + 5 ccm m/10 $FeCl_3$ + 15 ccm

4 m $NaCl$ + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

MCl_2	$v \times 10^5$
ohne Zusatz	413
$FeCl_2$	277
$MgCl_2$	416
$MnCl_2$	415

3. Es wurde schliesslich die Wirkung des Ferrosalzes in Abwesenheit eines anderen Anions als Jodion untersucht. Zu diesem Zwecke wurde der Doppelumsatz zwischen Ferrisulfat und Jodbarium



benutzt. Nach Küster²⁾ ist die Fällung des Sulfatradikals des Ferrisulfats mit Ba^{++} vollständig, falls mit kalter verdünnter Sulfatlösung gearbeitet wird. Es kommt daher hierbei nur darauf an, ob die Fällung des $BaSO_4$ eine genügend grosse Geschwindigkeit habe. Durch Versuche wurde es gefunden, dass einerseits die durch Mischung von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $BaCl_2 + KJ$ hergestellte Reaktionsflüssigkeit und andererseits die durch Mischung von $Fe_2(SO_4)_3 + BaCl_2$ (also $FeCl_3 + BaSO_4$) mit KJ hergestellte gleich zusammengesetzte, nach etwa 50 Sekunden von der Mischung, ganz denselben zeitlichen Reaktionsverlauf haben.

¹⁾ Siehe die Fussanmerkung auf der vorigen Seite.

²⁾ Zeit. anorg. Chem., 22, 424 (1900).

Die mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und BaJ_2 (in kleinem Überschuss gebraucht) hergestellte Reaktionsflüssigkeit weist anfänglich eine zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit auf, welche erst nach etwa 50 Sekunden abzunehmen beginnt.¹⁾ Der Fällungsvorgang vollendet sich also in etwa 50 Sekunden. Um die Wirkung von $\text{Fe}^{..}$ kennen zu lernen, wurde erstens FeSO_4 und zweitens MgSO_4 zur Reaktionsflüssigkeit zugesetzt. Die dadurch hergestellte $\text{Fe}^{..}$, $\text{Fe}^{..}$, J' und $\text{Ba}^{..}$ enthaltende Flüssigkeit hatte eine deutlich kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als die $\text{Fe}^{..}$, $\text{Mg}^{..}$, J' und $\text{Ba}^{..}$ enthaltende. Es ist also klar, dass das $\text{Fe}^{..}$ die hemmende Wirkung hat.

Abgesehen von der kleinen Anionwirkung will ich mich weiter mit der $\text{Fe}^{..}$ -Wirkung beschäftigen.

Diese hemmende Wirkung muss einer von folgenden drei Möglichkeiten entsprechen:—

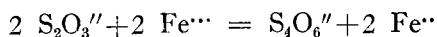
1. $\text{Fe}^{..}$ kann etwa unter Bildung von Komplexen mit einem oder beiden reagierenden Stoffen ihre aktive Masse verringern.

2. $\text{Fe}^{..}$ kann mit dem befreiten Jod reagieren, um es wieder in Jodid zurückzuwandeln.

3. $\text{Fe}^{..}$ kann schliesslich seine Wirkung während der Periode vom Zusammentreffen der beiden Ionen bis zum Schluss der chemischen Umwandlung ausüben.

Die erste Möglichkeit muss aber durch folgende Tatsachen als unwahrscheinlich aufgegeben werden:—

1. FeCl_2 übt keinen beträchtlichen verzögernden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion



aus. Es wird also durch Zusatz von FeCl_2 keine nennenswerte Verminderung der aktiven Masse des FeCl_3 hervorgerufen.

Versuchsmethode.— Zu einer bestimmten Zeit nach Beginn der Reaktion wurde sie durch Zusatz von Na_2HPO_4 - NaAc -Lösung zum Stillstand gebracht, auf genau 100 ccm verdünnt, durch einen trocknen

¹⁾ Diese $\text{Fe}^{..}$, J' und $\text{Ba}^{..}$ enthaltende Flüssigkeit hat keine sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeit, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Filter vom Niederschlag getrennt¹⁾, aus dem Filtrat 50 ccm herauspipettiert und mit J-KJ-Lösung titriert. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt:—

TABELLE 6.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

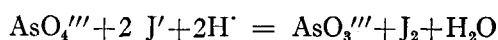
3 ccm m/10 FeCl₃+4 ccm 1,34 m/10 Na₂S₂O₃+a ccm ca. m/10 FeCl₂+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = ca. 18°.

a	In 25 Sekunden zersetzte prozentige Thiosulfatmenge
0	18,5
1	17,8

Ein kleiner Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit rührt vielleicht von der Anionwirkung des zugesetzten FeCl₂ her.

2. FeCl₂ übt ferner keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion



aus (Tabelle 7). Es wird also durch Zusatz von FeCl₂ keine Verminderung der aktiven Masse von KJ verursacht. Messung der Anfangsgeschwindigkeit geschah wie im Abschnitte 2 erwähnt.

TABELLE 7.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 ccm m/10 KJ+25 ccm ca. m/10 H₃AsO₄+a ccm m/10 FeCl₂+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 36 ccm. Temperatur = 24°.

a	v × 10 ⁵
0	184
5	186

¹⁾ Nach Hewitt und Mann (Trans. Chem. Soc., 103, 324 (1913)) ist das Filtern unnötig, aber der Niederschlag von Ferrosalz kann freies Jod leicht reduzieren.

3. Der Gefrierpunkt einer verdünnten Salzlösung wird durch Zusatz einer kleinen Menge eines zweiten Salzes im allgemeinen stets weniger als der des reinen Wassers erniedrigt. Dieser Unterschied ist aber um so grösser, je stärker die Dissoziation beider Salze gegeneinander zurückgedrängt wird. Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer FeCl_3 - und KJ -Lösung, die durch Zusatz von Ferrosalzen bezw. von anderen ähnlich zusammengesetzten Salzen hervorgerufen wird, gemessen, und gefunden, dass die Ferrosalze sich ganz analog den auf die Reaktion wirkungslosen Salzen verhalten und also sie, trotz ihrer ausgeprägten verzögernden Wirkung, nicht fähig sind, entweder mit FeCl_3 oder mit KJ eine Komplexe zu bilden. Kadmiumsalze weisen auch hier ihre Besonderheit auf. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt:—

TABELLE 8.

Gefrierpunktserniedrigung:—

Δ_1 für die Lösung: 10 ccm m/10 KJ +15 ccm H_2O , = 0,1578°;

Δ_2 für die Lösung: 10 ccm ca. m/10 MSO_4 +15 ccm H_2O ;

Δ_3 für das Gemisch: 10 ccm m/10 KJ +10 ccm ca. m/10 MSO_4
+5 ccm H_2O ;

Δ_4 für die Lösung: 10 ccm ca. m/10 MCl_2 +15 ccm H_2O ;

Δ_5 für das Gemisch: 10 ccm m/10 KJ +10 ccm ca. m/10 MCl_2
+5 ccm H_2O ;

Δ_6 für die Lösung: 10 ccm m/10 FeCl_3 +15 ccm H_2O , = 0,2742°;

Δ_7 für das Gemisch: 10 ccm m/10 FeCl_3 +10 ccm ca. m/10 MCl_2
+5 ccm H_2O .

$\text{KJ}+\text{MSO}_4$

MSO_4	Δ_2	Δ_3	$\Delta_1+\Delta_2$	$\Delta_1+\Delta_2-\Delta_3$
CdSO_4	0,1108°	0,2120°	0,2686°	0,0566°
MgSO_4	0,1159	0,2567	0,2737	0,0170
ZnSO_4	0,1149	0,2590	0,2727	0,0137
MnSO_4	0,1104	0,2534	0,2682	0,0148
FeSO_4	0,1121	0,2558	0,2699	0,0141

KJ+MCl₂

MCl ₂	Δ ₄	Δ ₅	Δ ₁ +Δ ₄	Δ ₁ +Δ ₄ -Δ ₅
CdCl ₂	0,2070°	0,3267°	0,3648°	0,0381°
MgCl ₂	0,2198	0,3638	0,3776	0,0138
ZnCl ₂	0,2130	0,3580	0,3708	0,0128
MnCl ₂	0,2380	0,3817	0,3958	0,0141
FeCl ₂	0,2057	0,3517	0,3635	0,0118

FeCl₃+MCl₂

MCl ₂	Δ ₇	Δ ₄ +Δ ₆	Δ ₄ +Δ ₆ -Δ ₇
CdCl ₂	0,4400°	0,4812°	0,0412°
MgCl ₂	0,4755	0,4940	0,0185
ZnCl ₂	0,4720	0,4872	0,0152
MnCl ₂	0,4903	0,5122	0,0219
FeCl ₂	0,4620	0,4799	0,0179

4. Die ganz ähnlichen Resultate wurden auch beim Leitfähigkeitsversuche erhalten :—

TABELLE 9.

Leitfähigkeit :—

L₁ für die Lösung : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm H₂O=101 (in willkürlicher Einheit) ;

L₂ für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MSO₄+10 ccm H₂O ;

L₃ für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MSO₄ ;

L₄ für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MCl₂+10 ccm H₂O ;

L₅ für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MCl₂ ;

L₆ für die Lösung : 10 ccm m/10 FeCl₃+10 ccm H₂O=235 ;

L₇ für das Gemisch : 10 ccm m/10 FeCl₃+10 ccm ca. m/10 MSO₄ ;

L₈ für das Gemisch : 10 ccm m/10 FeCl₃+10 ccm ca. m/10 MCl₂ .

Temperatur=18°.

KJ+MSO₄

MSO ₄	L ₂	L ₃	L ₁ +L ₂	L ₁ +L ₂ -L ₃
CdSO ₄	72	136	173	37
MgSO ₄	84	177	185	8
ZnSO ₄	77	172	178	6
MnSO ₄	79	174	180	6
FeSO ₄	78	173	179	6

KJ+MCl₂

MCl ₂	L ₄	L ₅	L ₁ +L ₄	L ₁ +L ₄ -L ₅
CdCl ₂	144	214	245	31
MgCl ₂	144	235	245	10
ZnCl ₂	142	233	243	10
MnCl ₂	156	245	257	12
FeCl ₂	136	227	237	10

FeCl₃+MSO₄

MSO ₄	L ₇	L ₂ +L ₆	L ₂ +L ₆ -L ₇
CdSO ₄	201	307	106
MgSO ₄	262	319	57
ZnSO ₄	267	312	45
MnSO ₄	260	314	54
FeSO ₄	259	313	54

FeCl₃+MCl₂

MCl ₂	L ₈	L ₁ +L ₆	L ₁ +L ₆ -L ₈
CdCl ₂	312	379	67
MgCl ₂	347	379	32
ZnCl ₂	341	377	36
MnCl ₂	353	391	38
FeCl ₂	330	371	41

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit wurde nach gewöhnlicher Laboratoriumsmethode ausgeführt, und

deshalb darf kein Anspruch auf hohe Genauigkeit der erhaltenen Zahlen gemacht werden.

5. Es wurde ferner mittels einer weiter unten zu schildernden Konstantfliessenmethode (S. 236) in Bezug auf die Leitfähigkeit nachgewiesen (Tabelle 10), dass FeSO_4 sich auch bei gleichzeitiger Gegenwart der beiden reagierenden Stoffe, FeCl_3 und KJ , ganz ähnlich wie die anderen indifferenten Sulfate (CdSO_4 ausgenommen) verhält.

TABELLE 10.

Zusammensetzung der zu mischenden Lösungen		Leitfähigkeit
1) 30 ccm m/10 KJ + 20 ccm m/10 MSO_4 + 100 ccm Wasser	+ Wasser	L_1
2) Wasser	+ 50 ccm m/10 FeCl_3 + 100 ccm Wasser	L_2
3) Lösung wie 1	+ Lösung wie 2	L_3

Temperatur = 18°.

MSO_4	L_1	L_3	$L_3 - L_1 = L_2$ berech.
CdSO_4	285	633	348
MgSO_4	347	668	321
FeSO_4	341	667	326

Die zweite Möglichkeit kann auch aus folgenden Gründen aufgehen werden :—

1. Falls diese Möglichkeit der Fall ist, so muss die Einwirkung von FeCl_2 auf das freie Jod so schnell erfolgen, dass ihre Geschwindigkeit mit derjenigen der zwischen Thiosulfat und freiem Jod stattfindenden Reaktion vergleichbar sein kann. In der Tat erfolgt die erstere Reaktion äusserst langsam. Es wäre nun aber möglich, dass Thiosulfat auf diese langsame Reaktion induzierend einwirken könnte.

Aber auch diese Vermutung ist dadurch ausgeschlossen, dass eine J-KJ-Lösung, wenn mit Thiosulfat titriert, stets denselben Titer liefert, ob man zu ihr FeCl_2 zusetzt oder nicht.

2. Nimmt man wieder die Einwirkung von FeCl_2 auf befreites Jod an, so wird bei der Geschwindigkeitsmessung eine kleine Abänderung der Art des Zusatzes von Thiosulfat eine verhältnismässig grosse Veränderung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Dies ist aber, wie bewiesen wurde, nicht der Fall.

Durch die bisher erwähnten experimentellen Untersuchungen sind nun die erste und die zweite Möglichkeiten der Fe^{2+} -Wirkung als unwahrscheinlich ausgeschlossen worden, und demzufolge muss man die dritte und letzte Möglichkeit allein als am wahrscheinlichsten annehmen. Diese Annahme ist zwar nicht unmittelbar experimentell zu bestätigen, doch wird ihre Richtigkeit durch experimentelle Prüfung der daraus sich ergebenden theoretischen Folgerungen festgestellt werden können. Darauf werde ich weiter unten zurückkommen.

6. ÜBER DAS VERHALTEN DES FERRIIONS.

Reaktionsordnung.— Um in erster Linie die Reaktionsordnung des Fe^{3+} zu bestimmen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Jede Reaktionsflüssigkeit enthält einen bestimmten grossen Überschuss von NaCl , welcher dazu nötig ist, um die Veränderung der Fe^{3+} -Konzentration allein zu gestatten, indem er die dabei sonst unvermeidlich begleitende Cl^- -Konzentrationsänderung und andere viele Veränderungen aufs geringste unterdrücken kann. Von der theoretischen Bedeutung eines solchen Neutralsalzzusatzes¹⁾ wird weiter unten eingehend noch die Rede sein. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 11 und in nebenstehenden Figuren 2 und 3 wiedergegeben.

¹⁾ Während des Ganges der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von Bönsted. Zeit. physik. Chem. **103**, 307 (1923), der von dem Standpunkte der Aktivität unter Gebrauch überschüssigen Neutralsalzes den Gleichgewichtszustand der Reaktion zwischen FeCl_3 und KJ bestimmte

TABELLE 11

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :
 a ccm n HCl + 4 ccm $m/10$ KJ + b ccm $m/10$ FeCl₃ + 15 ccm 4m
 NaCl + Stärke + Wasser.
 Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

b	$a=0,00$		$a=0,01$		$a=0,04$		$a=0,20$		$a=1,00$		$a=3,00$	
	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/b \times 10^6$
0,5	14,4	288	15,3	306	18,8	376	21,7	434	—	—	—	—
1	32,0	320	34,5	345	38,6	386	43,5	435	44,9	449	44,9	449
3	109	362	111	370	116	388	130	435	—	—	—	—
7	264	377	270	385	273	391	—	—	315	450	314	448

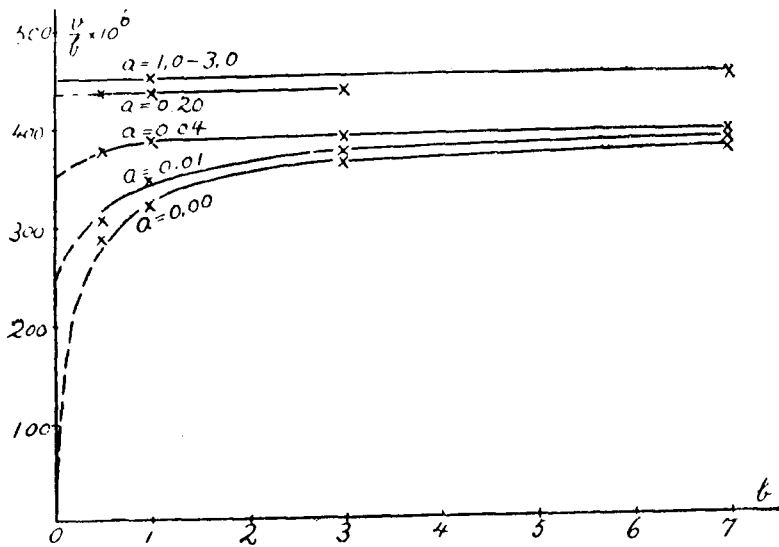


Fig. 2.

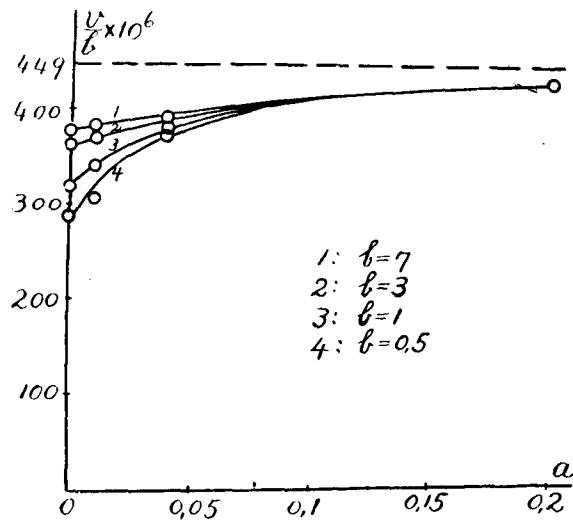


Fig. 3.

Wie aus der Tabelle und den Figuren ersichtlich, ist es klar, dass die Säure auf die Reaktion beschleunigend einwirkt, dass bei stark sauren Lösungen der Wert von v/b von der Ferrisalzmenge unabhängig ist, d. h. das Ion in diesem Falle genau nach der ersten Potenz seiner Gesamtkonzentration reagiert, dass bei nicht genügend oder gar nicht

angesäuerten Lösungen dagegen der Wert von v/b von der Ferrisalzmenge abhängt und zwar mit dem Zuwachs der letzteren zunimmt, d. h. dass die Reaktionsordnung des Fe^{+++} etwas höher als eins ist. Bei nicht angesäuerten Lösungen wurde noch gefunden, dass die Reaktionsordnung des Fe^{+++} ja auch fast zwei betragen kann, vorausgesetzt dass seine Konzentration sehr gering ist (Tabelle 12).

TABELLE 12.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :
 6 ccm m/10 KJ + b ccm m/10 FeCl_3 + Stärke + Wasser.
 Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

b	$v \times 10^4$	$v/b \times 10^5$	$v/b^2 \times 10^5$
0,2	3,22	161	805
0,3	7,07	236	787
0,4	12,10	302	755

Es wurde hierbei kein Überschuss von Natriumchlorid benutzt, dessen Benutzung aber, wie weiter unten (S. 246) zu ersehen ist, die Reaktionsordnung ein wenig erhöhen soll.

Hier erhebt sich die Frage, wie die zugesetzte HCl diesen Unterschied verursacht. Zunächst will ich dieser Frage näher treten.

Es ist ohne weiteres klar, dass diese Wirkung der HCl von ihrem Wasserstoffion allein herrührt, denn sie findet bei einer an Cl' überschüssigen Reaktionsflüssigkeit statt.

Einfluss der Hydrolyse.— In wässriger Lösung erleiden Ferrisalze, wie bekannt, im allgemeinen eine hydrolytische Zersetzung und gehen in auf KJ wirkungsloses Hydrolysenprodukt über¹⁾. Es scheint deshalb aussichtsreich, die genannte Säurewirkung dadurch zu erklären,

¹⁾ Eine fast vollkommen hydrolysierte FeCl_3 -Lösung, welche einfach durch Eingiessen einiger Tropfen FeCl_3 -Lösung in kochendes Wasser hergestellt wird, weist nur äusserst geringe Wirksamkeit gegen KJ auf.

dass die zugesetzte Säure auf diese hydrolytische Spaltung zurückdrängend einwirkt, um die Wirksamkeit des Ferrisalzes zu erhöhen. Unten w I ich dieses Problem näher betrachten.

1. Die Tatsache, dass die Reaktionsordnung des FeCl_3 höher in weniger saurer Lösung als in mehr saurer ist, kann als eine Folge der hydrolytischen Spaltung dieses Salzes angesehen werden, weil der Hydrolysegrad mit wachsender Verdünnung schnell zunimmt.

2. Wenn das FeCl_3 in der Lösung Hydrolyse erleidet, so wird die Lösung brauner. Von dieser Eigenschaft wurde Gebrauch gemacht, um den Zusammenhang der Säurewirkung mit der Hydrolyse zutage zu bringen. Die Farbenänderung der Lösung durch Zusatz von Säure kann folgenderweise quantitativ gemessen werden.

In einem Glaszylinder mit ebenem Boden werden zwei gleiche Vergleichsglasröhren von 1 cm Weite und 33 cm Länge senkrecht eingestellt, von denen die eine mit einer durch überschüssigen Säurezusatz von Hydrolyse vollkommen befreiten Vergleichsnormaleisenchloridlösung und die andere mit einer ähnlich zusammengesetzten, aber nur an H^+ -Konzentration verschiedenen Eisenchloridlösung gefüllt ist. Die untere seitliche Oberfläche dieser Röhren ist, um die darin befindliche Lösung vor der seitlichen Beleuchtung zu schützen, mit einem metallischen Zylinder umgefüllt. Die Beleuchtung der Lösungen geschieht von unten mittelst einer weissen Porcellanplatte, welche das diffundierte Tageslicht nach oben reflektiert. Der Glaszylinder enthält eine geeignet konzentrierte, fast vollkommen hydrolysierte FeCl_3 -Lösung¹⁾.

Die Messung des Farbenunterschieds der beiden Lösungen wird in folgender Weise ausgeführt. Indem man von oben die Länge entlang die Farbe der ganzen Lösungsschicht der beiden Vergleichsröhren vergleicht, bewegt man die Röhre mit der Normaleisenchloridlösung langsam auf und ab, während die andere, die zu messende Lösung enthält, mit ihrem Boden dicht an dem des Glaszylinders aufgesetzt, unberührt bleibt. Erreicht die Schicht der Eisenkolloidlösung zwischen dem Boden der bewegten Röhre und dem des Glaszylinders eine

¹⁾ Vgl. die Fussanmerkung auf S. 223.

geeignete Dicke, so sehen die beiden Lösungen nach Art und Tiefe der Farbe ganz identisch aus. Die Schichtdicke, die nun an der Skala auf der Zylinderwand abzulesen ist, gibt den gesuchten Farbenunterschied in numerischer Grösse an. Hierbei darf man wohl annehmen, dass, wenn auch diese Schichtdicke nicht streng der hydrolytisch gegriffenen FeCl_3 -Menge proportional zu setzen ist, doch es sich bei ihr etwa in derselben Weise verhält.

Die kolorimetrischen Versuche, die bei Zimmertemperatur (durchschnittlich 29°) ausgeführt wurden, geben folgende Ergebnisse an :—

TABELLE 13.

A. Zusammensetzung

der Normallösung : 2 ccm m/10 FeCl_3 +15 ccm 4m NaCl+10 ccm

H_2O +(4 ccm n HCl+a ccm n NaCl);

der zu messenden Lösung : 2 ccm m/10 FeCl_3 +15 ccm 4m NaCl

+10 ccm H_2O +(4 ccm n NaCl+a ccm n HCl);

der Reaktionsflüssigkeit : 4 ccm m/10 KJ+2 ccm m/10 FeCl_3

+15 ccm 4m NaCl+(5,8-a) ccm n NaCl+a ccm n HCl+Stärke

+Wasser.

Gesamtvolum = 36,8 ccm. Temperatur = 29°

n HCl a	Schichtdicke	n HCl a	v × 10 ⁵
0,0	61	0,0	190 (v_0)
0,2	14	0,5	257
0,5	3	1,1	264
1,0	undeutl.	1,8	266
2,0	0	4,0	266
4,0	0		

B. Zusammensetzung

der Normallösung : 2,5 ccm 2,53m FeCl_3 +15 ccm 4m NaCl
 +(5 ccm n HCl +a ccm n NaCl);

der zu messenden Lösung : 2,5 ccm 2,53m FeCl_3 +15 ccm 4m
 NaCl +(5 ccm n NaCl +a ccm n HCl);

der Reaktionsflüssigkeit : 4 ccm m/10 KJ +2,5 ccm 2,53m FeCl_3
 +15 ccm 4m NaCl +(5-a) ccm n NaCl +a ccm n HCl +Stärke
 +Wasser.

Gesamtvolum = 35 ccm. Temperatur = 29°.

n HCl a	Schichtdicke	n HCl a	v × 10 ⁵
0,0	39	0,0	350 (v ₀)
0,1	29	0,15	362
0,3	13	1,0	386
0,6	5	2,0	393
1,0	2	5,0	395
5,0	0		

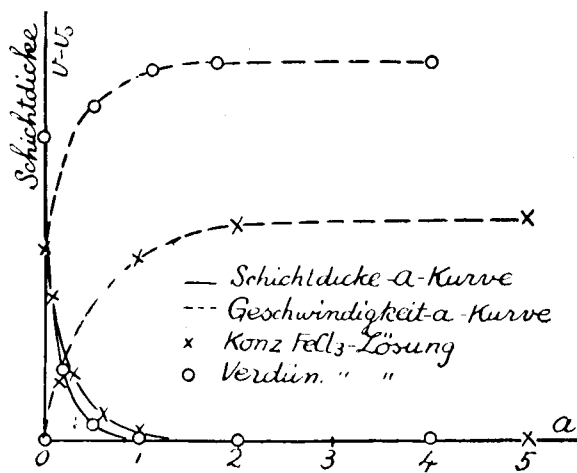


Fig. 4.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen angesäuerten Lösungen sind neben den kolorimetrischen Ergebnissen angegeben und die beiden sind in beistehender Figur veranschaulicht, woraus man eine Tatsache von grosser Bedeutung ersieht, dass die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung der Säure mit der aus Farbe gefolgerten Hydrolyse Hand in Hand geht.

3. Da die Hydrolyse durch Temperaturerhöhung fortschreitet, so muss das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit v_n einer unangesäuerten Reaktionslösung zu der v_s der stark säurigen mit der Temperaturerhöhung kleiner werden, was, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich, wirklich der Fall ist.

TABELLE 14.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

b ccm $m/10$ $FeCl_3$ +1 ccm für 40° (4 ccm für 18°) $m/10$ KJ +0 ccm für v_n (3 ccm für v_s) n HCl +15 ccm 4m $NaCl$ +Stärke +Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm.

b	40°			18°		
	$v_n \times 10^4$	$v_s \times 10^4$	v_n/v_s	$v_n \times 10^4$	$v_s \times 10^4$	v_n/v_s
0,5	1,61	3,75	0,429	1,44	2,25	0,640
1	4,34	7,51	0,578	3,20	4,49	0,713
3	16,1	22,4	0,720	10,7	13,5	0,808

4. Malfitano¹⁾ hat gefunden, dass die Säuremenge, die nötig ist, um eine bestimmte Menge Ferrisalz zum unhydrolysierten Zustand zu bringen, mit der Temperaturerhöhung zunimmt. Das ähnliche wurde auch bei der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden (Tabelle 15).

¹⁾ C. r., 145, 1275 (1907).

TABELLE 15.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

b ccm $m/10$ $\text{FeCl}_3 + 1$ ccm für 40° (4 ccm für 18°) $m/10$ $\text{KJ} + a$
ccm n $\text{HCl} + 15$ ccm $4m$ $\text{NaCl} + \text{Stärke} + \text{Wasser}$.

Gesamtolum = 30 ccm.

a	18°		a	40°	
	$b=0,5$	$b=1,0$		$b=0,5$	$b=1,0$
0,0	0,640	0,713	0,0	0,429	0,578
0,04	0,834	0,860	0,2	0,843	0,908
0,2	0,962	0,968	0,4	0,889	0,918
1,0(3,0)	1,00	1,00	3,0	1,00	1,00

Die bisher besprochenen Versuchstatsachen deuten unzweifelhaft darauf hin, dass die beschleunigende Wirkung von Säure in der Zurückdrängung der Hydrolyse des Ferrisalzes besteht. Dass sie nur darin und nicht in irgend einer Wechselwirkung mit anderen Faktoren, wie z. B. mit KJ , steht, kann noch in folgender Weise bewiesen werden.

1. Aus den Versuchsergebnissen, die Tabelle 16 angibt, ist zu ersehen, dass das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit einer unangesäuerten Reaktionslösung zu der der mit einer bestimmten Menge Säure angesäuerten Reaktionslösung von der Konzentration des KJ unabhängig ist. Dass dieses Verhältnis von der Konzentration des Ferrisalzes abhängt, tritt ohne weiteres aus Fig. 2 hervor.

TABELLE 16.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm $m/10$ $\text{KJ} + b$ ccm $m/10$ $\text{FeCl}_3 + c$ ccm n $\text{HCl} + 15$ ccm $4m$
 $\text{NaCl} + \text{Stärke} + \text{Wasser}$.

Gesamtolum = 30 ccm. Temperatur = 18° .

a	b=10		b=2	
	$\frac{v_{c=0.1}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=3}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=0.1}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=3}}{v_{c=0}}$
3	1,058	1,206	1,176	1,312
2	1,056	1,200	1,170	1,312
1	1,052	1,200	1,176	1,312

2. Könnte die zugesetzte Säure irgend eine andere Wirkung als die genannte ausüben, so müsste diese Wirkung unabhängig von der Hydrolyse des Ferrisalzes stets bestehen. Da aber die Säurewirkung, wie oben besprochen, mit der Hydrolyse übereinstimmend sich verhält, so kann die Wirkung nicht anders als die genannte sein. Diese Tatsache kann man als die allerentscheidendste ansehen. Hierfür spricht noch die unten zu erwähnende Tatsache.

Bei sehr hoher Konzentration des Ferrisalzes, wobei die Hydrolyse unbedeutend ist, muss die Säurewirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit auch unbedeutend sein, vorausgesetzt dass sie in der Zurückdrängung der Ferrisalzhydrolyse allein besteht. Um dies experimentell zu prüfen, wurden die Versuche mit grossem Überschuss von FeCl_3 ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind unten angegeben:—

TABELLE 17.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

0,5 ccm m/10 KJ+10 ccm 2,53 m FeCl_3 +a ccm n HCl+10 ccm
4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$v \times 10^5$
0	489
3	520

Wie ersichtlich, ist die Säurewirkung nunmehr, wenn mit den bisher erhaltenen verglichen, sehr klein und zeigt die Neigung, dass die Säurewirkung im Grenzen verschwinden würde. Dass das FeCl_3 in solcher konzentrierten Lösung (0,843 m) noch gewissermassen hydrolysiert ist, ist dadurch klar, dass die Farbe der unangesäuerten Lösung noch stark dunkler als die der sauren ist. Es ist also nicht zu verwundern, dass die Säurewirkung in der Tat noch etwas hinterbleibt. Wenn man aber die Reaktionsgeschwindigkeit dem hydrolytisch unangegriffenen Teil des FeCl_3 als proportional annimmt, so muss der Hydrolysegrad dieses Salzes in solcher konzentrierten Lösung so viel als 5,6 Proz. betragen. Solch ein hoher Hydrolysegrad kann ja mit den bisher gewonnenen¹⁾ gar nicht in Einklang gebracht werden. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, muss man wohl irgend eine katalytisch hemmende Wirkung der äusserst kleinen Menge des kolloidalen Eisenhydroxyds annehmen. Die Richtigkeit solcher Annahme ist jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da wir jetzt nur eine mangelhafte Kenntnis über den Hydrolysegrad des FeCl_3 haben.

3. Eine andere Methode, die auch zur Aufklärung der Säurewirkung dienen kann, wird weiter unten bei der Erörterung der theoretischen Geschwindigkeitsgleichung besprochen werden.

Hier mag es nicht ohne Interesse sein, die oben erhaltenen Ergebnisse der Säurewirkung vom theoretischen Standpunkt aus zu betrachten.

Denken wir uns, dass das FeCl_3 , wie Goodwin¹⁾ annahm, im Sinne der Gleichung $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{FeCl}_2\text{OH}$ hydrolytisch gespalten wird, dass es mit KJ nach erster Potenz seines hydrolytisch unangegriffenen Teils reagiert, ferner dass die erste Dissoziation des FeCl_3 und die der HCl vollständig sind und schliesslich dass FeCl_2OH als Base gar nicht dissoziiert. Unter diesen Annahmen wollen wir die v/b - b - und v/b - a -Kurve (vgl. Fig. 2 und 3) mathematisch untersuchen.

¹⁾ Goodwin, Zeit. phys. Chem., 21, 1 (1897).

Befinden sich in der Lösung b Mole von FeCl_3 , x Mole von denen hydrolysiert sind, und a Mole von HCl und bezeichnet man mit K das Verhältnis des Ionenprodukts des Wassers zur Gleichgewichtskonstanten der Base, so erhält man die Gleichung

$$\frac{(a+x)x}{b-x} = K,$$

welche, da die Reaktionsgeschwindigkeit $v = k(b-x)$ ist, in folgende übergeht :

$$\frac{v}{b} \cdot \frac{kK}{b} = \left(\frac{ak}{b} + k - \frac{v}{b} \right) \left(k - \frac{v}{b} \right).$$

Betrachtet man in dieser Gleichung a und v/b als zwei Variable, so stellt die Gleichung eine Hyperbel dar, deren zwei Asymptoten durch

$$\frac{v}{b} - \frac{k}{b} a = k + \frac{kK}{b}$$

und

$$\frac{v}{b} = k$$

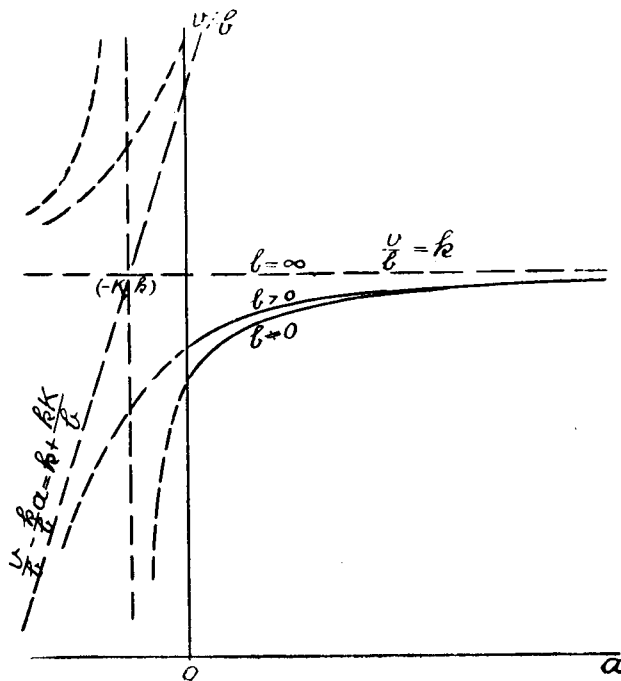


Fig. 5.

gegeben werden können. Wird also die Hyperbel graphisch dargestellt, so haben wir die Kurven, wie Fig. 5 zeigt, und zwar haben die ausgezogenen Teile eine physikalische Bedeutung; sie stimmen, wie ersichtlich, mit den Kurven der Fig. 3 der Hauptsache nach gut überein.

Um demnächst die Wirkungsweise einer bestimmten Säuremenge auf variierende Ferrisalzmengen zu erklären, betrachten wir in der Gleichung b und v/b als zwei Variable. Wird die Gleichung nach v/b gelöst, so erhält man

$$\frac{v}{b} = k \left\{ 1 + \frac{a+K}{2b} - \frac{\sqrt{(a+k)^2 + 4Kb}}{2b} \right\}.$$

Verändert man a , so erhält man eine Schar von Kurven, und da v/b mit a zugleich zunimmt, so müssen sich diese Kurven nach der Grösse von a von oben nach unten übereinander lagern. Wie ersichtlich, haben diese Kurven eine gemeinsame zur b -Achse parallele Asymptote

$$v/b = k,$$

welche die Kurven bei unendlich grossem Wert von b zu berühren sind. Die dem unendlich grossen Wert von a entsprechende, also die oberste Kurve, kommt mit dieser Asymptote zur Deckung.

Für kleineren Wert von b lässt sich die Gleichung in folgende Annäherungsgleichung überführen:

$$\frac{v}{b} = \frac{ak}{a+K} + \frac{K^2k}{(a+K)^3} b.$$

Ist a gleich Null, so geht diese gerade Linie durch den Anfangspunkt und hat die grösste Neigung. Nimmt a zu, so nimmt der Abschnitt auf der v/b -Achse auch zu, aber die Neigung dagegen ab. Für unendlich grossen Wert von a geht die Linie offenbar in die Asymptote

$$v/b = k$$

über.

Aus dem bisher Erörterten kann man nun die gesuchten v/b - b -Kurven graphisch darstellen, welche offenbar in wesentlichen Punkten

vollständig mit denen der Fig. 2 (gestrichene Teile einschliessend,) übereinstimmen können.

Wir sind ferner imstande, theoretisch die oben erwähnte Tatsache zu erklären, dass das Fe^{+++} mit dem KJ fast nach zweiter Ordnung reagieren kann, vorausgesetzt dass die Lösung unangesäuert und am Fe^{+++} sehr verdünnt ist. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit kann unter diesen Bedingungen annähernd folgenderweise geschrieben werden:

$$\frac{v}{b^2} = \frac{k}{K} - \frac{2k}{K^2} b.$$

Da das zweite Glied gegen das erste sehr klein ist, so nimmt v/b^2 mit der Zunahme von b sehr wenig ab, d. h. die Reaktionsordnung des Fe^{+++} ist in diesem Falle sehr wenig kleiner als zwei.

Aus der angenäherten Geschwindigkeitsgleichung hat man

$$\frac{v/b}{k} = \frac{a}{a+K} + \frac{K^2}{(a+K)^2} b.$$

Der Grenzwert von v/b bei unendlich grossem Wert von a ist k . Also muss die zuzusetzende Menge von Säure, die dazu nötig ist, um v/b praktisch seinen höchsten Wert k erreichen zu lassen, von der Menge Ferrisalz b fast unabhängig sein, vorausgesetzt dass b so klein und a so gross ist, dass das zweite Glied gegenüber dem ersten nahezu zu vernachlässigen ist. Diese der Hydrolyse eigentümliche theoretische Folgerung¹⁾ ist wirklich der Fall, wie aus Fig. 3 gleich zu ersehen ist.

Zusammenfassung. Das Fe^{+++} reagiert mit KJ bei Gegenwart von überschüssigem NaCl nach erster Potenz seiner Gesamtkonzentration, vorausgesetzt dass es keine Hydrolyse erleidet.

7. ÜBER DAS VERHALTEN DES JODIONS.

Die Reaktionsordnung des J' wurde auch bei Gegenwart überschüssigen NaCl aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der verschieden

¹⁾ Malfitano, C. r., 145, 1275 (1907).

zusammengesetzten Reaktionsflüssigkeiten bestimmt, und gefunden, dass sie zwischen eins und zwei liegt.

TABELLE 18.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm $m/10$ KJ + b ccm $m/10$ FeCl₃ + c ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

$c=0$

a	$b=10$			$b=2$		
	$v \times 10^5$	$v/a \times 10^6$	$v/a^2 \times 10^6$	$v \times 10^5$	$v/a \times 10^6$	$v/a^2 \times 10^6$
3	228	760	253	41,7	139	46,3
2	111	555	277	20,4	102	51,0
1	35,7	357	357	6,5	65	65,0

$c=1$

3	241	803	267	49,0	163	54,4
2	117	585	293	23,8	119	59,5
1	37,5	375	375	7,6	76	76,0

$c=3$

3	275	917	306	54,7	182	60,8
2	133	665	332	26,7	133	66,8
1	42,8	428	428	8,5	85	85,0

8. MECHANISMUS DER REAKTION.

Jetzt will ich zur Überlegung des Mechanismus der betreffenden Ionenreaktion übergehen. Hierbei tritt die Tatsache hervor, dass die reagierenden Ionen mit entgegengesetzter Elektrizität geladen sind, d. h. dass sie die wesentlichen Bestandteile für Salzbildung sind. Es scheint mir also unnatürlich, die Reaktion gewöhnlicherweise nur auf das Zusammenstossen beider reagierenden Ionen zu beschränken; man muss vielmehr diese Reaktionsart als einen zur gesamten Reaktion nur wenig beitragenden speziellen Fall derjenigen Reaktionsart betrachten, die nichts anderes als die Zersetzung von durch Miteinanderlagerung beider Ionen gebildeten Ionengruppen¹⁾ ist.

Um diese Hypothese des Reaktionsmechanismus zu begründen, muss man zunächst experimentell beweisen, dass die vermuteten Ionengruppen wirklich in einer Ferri-Jodsalzlösung vorhanden sind.

In erster Linie kann man das Vorhandensein der Ferri-Jodionengruppen in der durch Zusammengiessen von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - und BaJ_2 -Lösungen hergestellten nur Fe^{3+} , J' und Ba^{2+} enthaltenden Lösung aus der Tatsache folgern, dass die an ihr gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr gross ist (S. 214). Der Grund hierfür liegt darin, dass, falls die genannten Ionengruppen wegen ihrer extremen Unbeständigkeit nicht existieren können, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross sein muss, da die entgegengesetzt geladenen Ionen Fe^{3+} und J' , ohne miteinander zu verbinden, vollständig gleichgültig nebeneinander nicht existieren können und noch dazu, ihre Miteinanderbindung sehr schnell zu geschehen angenommen werden kann²⁾.

¹⁾ Unter Ionengruppen will ich, sofern als es keine andere geeignete Bezeichnung gibt, diejenigen Gruppen verstehen, welche aus dem FeCl_3 -Molekül und seinen intermediären Dissoziationsprodukten durch Ersetzung von einem bis drei Chloratomen durch Jodatome entstehen sollen (vgl. S. 240).

²⁾ Aus zahlreichen Tatsachen ist es klar, dass die Einstellung des Ionen-gleichgewichts im allgemeinen sehr schnell sich erfolgen kann, hierzu spricht noch die Tatsache, dass die Braunfärbung der FeCl_3 -Lösung beim Zusatz von KBr -Lösung, eine der vorliegenden Reaktion sehr verwandte, augenblicklich geschieht.

Um nun das Nähere über den elektrolytischen Dissoziationszustand des vermuteten Ferrijodids kennen zu lernen, wurde versucht, die elektrolytische Leitfähigkeit von gemischten Lösungen des FeCl_3 mit KCl , KBr bzw. KJ zu messen.

Die genannten Alkalihaloide haben fast denselben Dissoziationsgrad und auch fast dieselbe Leitfähigkeit; man ist deshalb imstande, aus den Abweichungen der gefundenen Leitfähigkeit der Gemische von der Summe der einzelnen Leitfähigkeiten den Dissoziationszustand in jedem Gemische zu vergleichen.

Es wurde, wie folgende Versuche zeigen (Tabelle 19), gefunden, dass diese drei Gemische fast dieselbe Leitfähigkeit besitzen, woraus folgt, dass die FeCl_3 - KJ -Lösung notwendigerweise die vermuteten Ferri-Jodionengruppen enthält, gerade so wie die FeCl_3 - KBr -Lösung Ferri-Bromionengruppen enthält.

Um die Leitfähigkeit der sich umwandelnden FeCl_3 - KJ -Lösung zu messen, wurde eine Methode ersonnen.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Mariotteschen Flaschen, einem besonders konstruierten Widerstandsgefäß und zwei gläsernen Spiralaröhren, welche die beiden Flaschen mit dem Widerstandsgefäß verbinden.

Das Widerstandsgefäß besteht aus einer Glasröhre R_1 (Fig. 9) von 13 cm Länge und 1,5 cm Weite und einer kleinen Glaskugel K von 1,5 cm Durchmesser, welche mit dem einen Ende der Röhre durch ein Stückchen Glasröhre R_2 von 1,5 cm Länge und 0,6 cm Weite verbunden ist. Die erstere Röhre ist nahe an ihrem anderen Ende, welches zur Einführung und Festhaltung der Elektroden dient, mit einer seitlichen Röhre R_3 versehen. Die Kugel hat zwei Einleitungsrohren R_4 , R_5 , durch welche die beiden zu mischenden Salzlösungen von den Mariotteschen Flaschen hineintreten können. In der Kugel befindet sich ein Eisenstückchen, welches durch einen aussen befindlichen durch intermittierenden Strom durchflossenen Elektromagneten in heftige Bewegung gesetzt werden kann. Die beiden Elektroden befinden sich nahe an jedem Ende des Röhrchens R_2 . Die eine E_1 besteht aus einem spiralförmig gewundenen Platinbändchen und die andere E_2 aus einem

zickzackförmig umgebogenen, ringförmigen Platinbändchen. Diese platinieren Elektroden haben genügend grosse nutzbare Oberfläche. Da sie derart montiert sind, dass sie gegen die fließende Flüssigkeit keine widerstehende Oberfläche darbieten, so gestatten sie ein ganz freies Durchfließen der Flüssigkeit, was im vorliegenden Falle eine wichtige Bedingung ist. Da die zu messende Flüssigkeit sich im Gang der Umwandlung befindet, so ist es wesentlich notwendig, durch Verkürzung des Elektrodenabstandes sofort nach ihrer Vermischung zu messen. Durch Benutzung des kleinen Röhrchens zwischen den beiden Elektroden erzielt man eine geeignete Grösse von Widerstand, welche eine genauere Messung des Leitvermögens gestattet.

Die Mariotteschen Flaschen, welche die zu vermischenden Salzlösungen enthalten, sind in einem oberen Thermostaten eingetaucht. Je eine daraus ausfließende Lösung wird nach Durchgehen durch eine Spiralaröhre in die Kugel des Widerstandsgefäßes hineintreten. Die beiden Lösungen werden darin durch das hin und her tanzende Eisenstückchen vollständig durchgemischt und steigen in der schief gehaltenen Röhre empor, um schliesslich durch die seitliche Röhre R_3 nach aussen auszuströmen. Die beiden Spiralaröhren und der untere Teil des Widerstandsgefäßes sind in einem unteren Thermostaten eingetaucht. Die Mariotteschen Flaschen funktionieren sehr befriedigend und die daraus fließenden Flüssigkeitsmengen behalten, wenn sie auch nicht einander gleich sind, doch stets ein von eins ein wenig abweichendes konstantes Verhältnis bei, und die pro Minute ausströmende gemischte Flüssigkeitsmenge bleibt stets dieselbe. Durchmischung geschieht auch vorzüglich, was durch das scharfe konstante Tonminimum zu erkennen ist. Die eigentliche Leitfähigkeitsmessung geschieht nach gewöhnlicher Laboratoriumsmethode, und die erhaltenen Resultate dürfen keinen

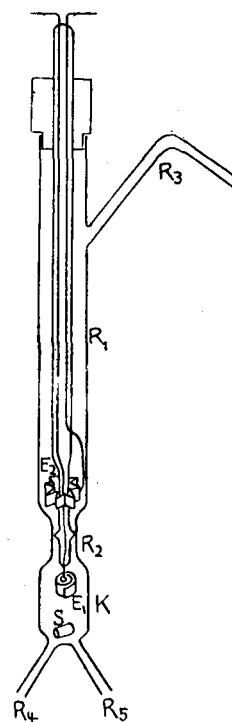


Fig. 6.

Anspruch auf hohe Genauigkeit machen.

Die Versuchsergebnisse sind unten angegeben :—

TABELLE 19.

Aus der Flasche (1) fließt die Lösung der Zusammensetzung von	Aus der Flasche (2) fließt die Lösung der Zusammensetzung von	Leitfähigkeit
(1) 250 ccm m/10 FeCl ₃ + 500 ccm Wasser	Wasser	L ₁ =6027 (in willkürlicher Einheit)
(2) Wasser	100 ccm m/10 KX+300 ccm Wasser	L ₂
(3) Dieselbe wie (1)	Dieselbe wie (2)	L ₃

Temperatur=18°.

KX	L ₂	L ₃	L ₁ +L ₂	L ₁ +L ₂ -L ₃
KCl	1186	6772	7213	441
KBr	1193	6853	7220	367
KJ	1162	6811	7189	378

Es gibt noch eine andere wenn auch qualitative Bestätigung dieser Schlussfolgerung, nämlich die Untersuchung der Farbe der FeCl₃-KJ-Lösung. Falls man die beiden Salzlösungen vermischt, so wird das Gemisch durch die sofortige Jodabscheidung braun gefärbt werden. Setzt man dazu eine Thiosulfatlösung hinzu, um das schädliche Jod zu beseitigen, so färbt sich das Gemisch diesmal blutrot. Um die wahre Farbe des Gemisches kennen zu lernen, soll man folgenderweise verfahren. In einem der zwei Keile des Krüssschen Kolorimeters mischt man möglichst schnell eine bestimmte Menge von FeCl₃-Lösung und von KJ-Lösung mit einander, welche letztere ein wenig Stärke und eine geeignete Menge von Thiosulfat enthält.

Die Mischung geschieht in folgender Weise: Man stellt eine mit der KJ-Lösung gefüllte Pipette von ziemlich grosser Spitzenöffnung gleich oben in den FeCl_3 -Lösung enthaltenden Keil ein. Indem man den Quetschhahn der Pipette öffnet, bläst man den Pipetteninhalt möglichst schnell in den Keil hinein; hierbei wird das Hineinblasen mittels eines langen Gummischlauchs erzielt, ohne dass man dabei sein Augen von dem Beobachtungsrohr zu entfernen braucht. Der andere Keil enthält die Vergleichsnormallösung, welche sich von der reagierenden Lösung nur dadurch unterscheidet, dass jene KCl anstatt KJ enthält; sie muss offenbar nach vollständiger Entfärbung der blutroten Ferrithiosulfatfarbe gebraucht werden. Die tiefrote Farbe der frisch zusammengebrachten Lösung in dem ersten Keil wird durch ständig sich befreiendes Jod immer schwächer werden, und in etwa zehn Sekunden wird das zugesetzte Thiosulfat vollständig durch Jod verbraucht, in welchem Augenblick die Blaufarbe der Jodstärke plötzlich auftritt. Der Farbenvergleich der beiden Lösungen gleich vor dem Auftritt der Blaufarbe kann ohne grosse Schwierigkeit geschehen. Die Schlussfolgerung aus wiederholten Beobachtungen ist die, dass die wahre Farbe der FeCl_3 -KJ-Lösung etwas brauner als die der FeCl_3 -KCl-Lösung ist, was darauf hindeutet, dass die erstere Lösung notwendigerweise die Ferri-Jodionengruppen enthalten muss. Hier sei beiläufig erwähnt, dass die Farbe der FeCl_3 -KJ-Lösung ganz unerwartet viel weniger intensiv als die der FeCl_3 -KBr-Lösung gefunden wurde. Nach der Stellung des Jodes im periodischen System sollte man betreffs der Farbe eher das Umgekehrte erwarten.

Aus dem bisher Gesagten darf man es wohl als begründet betrachten, dass die FeCl_3 -KJ-Lösung die Ferri-Jodionengruppen enthält. Man hat aber zur mathematischen Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit nötig, die quantitativen Beziehungen zwischen den Konzentrationen dieser Ionengruppen klar zu machen. Diese Frage kann man mathematisch streng behandeln¹⁾, aber hier will ich in einer

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung über den Gleichgewichtszustand gemischter Salzlösungen: diese Memoirs, VIII (1924).

weniger strengen aber leicht verständlichen Weise die Resultate ableiten. Jedenfalls muss man sich hierbei eine Grundannahme vorstellen, nämlich, die, dass sowohl Cl' als auch J' sich in elektrolytischer Hinsicht auf ganz dieselbe Weise verhalten, eine Annahme, die auf Grund der vorhergehend erwähnten Tatsachen gewissermassen anerkannt werden muss.

Wir denken uns eine Lösung, welche eine bestimmte Menge von $FeCl_3$, NaJ , HCl und $NaCl$ enthält. Die Lösung enthält also eine grosse Anzahl m von Cl' und n von J' und diese beiden Ionen haben, zufolge der oben gemachten Annahme, ebenso für Vereinigung mit allen positiv geladenen Ionen bzw. Ionengruppen, als für Hinterlassen der sie enthaltenden Ionengruppen ganz dieselbe Wahrscheinlichkeit. Daraus folgt nach einigem Nachdenken, dass jede mikroskopisch (d. h. die Erkennung der atomischen Individualität gestattend) geteilte Abteilung des Lösungsinhalts das Chlor und Jod im Verhältnis $m : n$ enthalten muss, vorausgesetzt dass bei der Abteilung der Unterschied zwischen diesen beiden Ionenarten völlig ausser Betracht gelassen worden ist. Also in den einzelnen Abteilungen: X' , NaX , HX , FeX'' , FeX_2' , FeX_3 ; müssen Chlor und Jod stets im demselben Verhältnis $m : n$ vorhanden sein. Hier bedeutet X' das negative Ion, d. h. Cl' bzw. J' .

In der betreffenden Lösung, in welcher sich schon das Ionen-gleichgewicht eingestellt hat, müssen die einzelnen Ionen X' , Fe'' , Na' und H' , und Ionengruppen FeX'' , FeX_2' , FeX_3 , NaX und HX in bestimmten Mengen vorhanden sein. Sie müssen theoretisch durch die Funktionen der Dissoziationskonstanten der Ionengruppen und der zugesetzten Salzmengen eindeutig gegeben werden.

Hier wollen wir diese bestimmte Anzahl der einzelnen Ionengruppen: FeX'' , FeX_2' und FeX_3 mit b , c und d bezeichnen. So bestehen

$$b \text{ FeX}'' \text{ aus } b \frac{m}{m+n} \text{ FeCl}'' \text{ und } b \frac{n}{m+n} \text{ FeJ}'' ;$$

$$c \text{ FeX}_2' \text{ enthalten } 2c \frac{m}{m+n} \text{ Cl}' \text{ und } 2c \frac{n}{m+n} \text{ J}' .$$

Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von FeCl_2 , FeClJ und FeJ_2 aus

$$2c \frac{m}{m+n} \text{Cl}' \quad \text{und} \quad 2c \frac{n}{m+n} \text{J}'$$

steht im Verhältnis

$$2c \frac{m}{m+n} C_2 : 2c \frac{m}{m+n} \cdot 2c \frac{n}{m+n} : 2c \frac{n}{m+n} C_2,$$

welches durch Vernachlässigung von eins gegen die grosse Anzahl c einfach folgenderweise umgeschrieben werden kann :

$$m^2 : 2mn : n^2.$$

Nimm t man hierbei an, dass die Anzahl der einzelnen Ionen-
gruppen zu ihrer Entstehungswahrscheinlichkeit proportional sei, so
erhält man die Anzahl

$$c \frac{m^2}{(m+n)^2} \quad \text{für } \text{FeCl}_2,$$

$$c \frac{2mn}{(m+n)^2} \quad \text{für } \text{FeClJ},$$

$$c \frac{n^2}{(m+n)^2} \quad \text{für } \text{FeJ}_2$$

Ganz in ähnlicher Weise erhält man die Anzahl

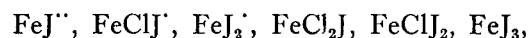
$$d \frac{m^3}{(m+n)^3} \quad \text{für } \text{FeCl}_3,$$

$$d \frac{3m^2n}{(m+n)^3} \quad \text{für } \text{FeCl}_2\text{J},$$

$$d \frac{3mn^2}{(m+n)^3} \quad \text{für } \text{FeClJ}_2,$$

$$d \frac{n^3}{(m+n)^3} \quad \text{für } \text{FeJ}_3.$$

Von diesen Ionengruppen haben folgende sechs :



die reaktionskinetische Bedeutung.

Man ist nun imstande, die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit (v)
mathematisch zu formulieren, nämlich,

$$v = k'_1 b \frac{n}{m+n} + k'_2 c \frac{2mn}{(m+n)^2} + k'_3 c \frac{n^2}{(m+n)^2} + k'_4 d \frac{3m^2 n}{(m+n)^3} \\ + k'_5 d \frac{3mn^2}{(m+n)^3} + k'_6 d \frac{n^3}{(m+n)^3},$$

wobei k'_1 usw. den Koeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionengruppen bezeichnen. Was die Grössenordnung dieser Koeffizienten betrifft, so darf man wohl vernünftigerweise annehmen, dass die am Jodatome reicheren Ionengruppen einen grösseren Koeffizient als die daran ärmeren besitzen, also $k'_3 > k'_2$ und $k'_6 > k'_5 > k'_4$.

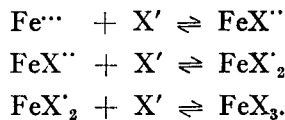
Jede zerfallsfähige, d. h. zur Reaktionsgeschwindigkeit beitragende Ionengruppe enthält ein Atom des Eisens und ein bis drei Atome des Jodes. Also muss die Reaktionsordnung des Ferriions eins und die des Jodions eine gemischte von eins, zwei und drei sein. Es folgt aber aus dem früher Gesagten, dass die Mengen der betreffenden Ionengruppen nach dem Massenwirkungsgesetz aus den einzig bekannten Gesamtmengen der zugesetzten Salze nicht einfacherweise berechnet werden können, d. h. in der vorliegenden Geschwindigkeitsgleichung sind die Grössen b , c und d je eine verwickelte Funktion der Ferri-, Jod- und Chlorsalzmenge. Die Gleichung ist also nicht ohne weiteres auf experimentelle Ergebnisse gewöhnlicherweise ausgeführter Versuche anwendbar, und umgekehrt, können solche Ergebnisse keine richtige Reaktionsordnung weder des Ferri- noch des Jodions geben.

Es gibt doch ein Verfahren, welches die wahre Reaktionsordnung der beiden Ionen angeben und auf dessen Versuchsergebnisse man die theoretische Geschwindigkeitsgleichung unmittelbar anwenden kann. Dies besteht darin, dass man ein gut lösliches, stark dissoziierendes Chlorid im Überschuss gegenüber Ferri- und Jodsatz zur Lösung zusetzt. Beim Konstanthalten der Ferrisalzmenge werden dann die Grössen b , c und d von der Jodsatzmenge unabhängig, da sie durch m und n nicht einzeln, sondern, wie schon oben besprochen wurde, nur durch die Summe $m+n$ oder speziell hierbei fast allein durch m bestimmt werden. In diesem Falle kann man die Mengen der Jodatome enthaltenden Ionengruppen einfach aus der gesamten Jodsatzmenge

berechnen, es verändert sich nämlich die Menge der ein Jodatome enthaltenden Ionengruppen in der ersten, die der zwei Atome enthaltenden in der zweiten und die der drei Atome enthaltenden in der dritten Potenz der gesamten Jodsalmenge.

Verändert man in grossem Überschuss von Chlorid die Ferrisalmenge allein, so werden sich b , c und d sämtlich zwar verändern, aber in ganz einfacher Weise, d. h. der gesamten Ferrisalmenge proportional, wie gleich unten bewiesen werden soll.

FeX_3 dissoziiert im allgemeinen in folgendem Schema



Bezeichnet man mit K_1 , K_2 , K_3 die Gleichgewichtskonstanten des ersten, zweiten bzw. dritten Ionengleichgewichts und mit a , b , c , d , e , die Menge von $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$, $\text{FeX}^{\cdot\cdot}$, FeX'_2 , FeX_3 bzw. X' , so erhält man

$$\begin{aligned}ae &= K_1b, \\ be &= K_2c, \\ ce &= K_3d.\end{aligned}$$

Ver- p -facht man die FeX_3 -Menge, so wird

$$\begin{aligned}a &\text{ in } \alpha a, \\ b &\text{ in } \beta b, \\ c &\text{ in } \gamma c, \\ d &\text{ in } \delta d, \\ e &\text{ in } \epsilon e,\end{aligned}$$

übergehen. Aus den neuen Gleichgewichtsbedingungen

$$\alpha a \epsilon e = K_1 \beta b \text{ usw.}$$

erhält man die Beziehungen

$$\alpha \epsilon = \beta \text{ usw. oder } \beta = \alpha \epsilon; \gamma = \alpha \epsilon^2; \delta = \alpha \epsilon^3.$$

In Gegenwart von überschüssigem Chlorsalz wird die gesamte Cl' -Menge nicht beträchtlicher Weise verändert, also $\epsilon = 1$, woraus

$a=\beta=\gamma=\delta$ folgt. Da aber die gesamte Menge des Ferrisalztes ver-p-facht wurde, so muss

$$a=\beta=\gamma=\delta=p$$

sein, d. h. die Grössen a , b , c und d verändern sich der Gesamtmenge des Ferrisalztes proportional, was zu beweisen war.

Beim Gebrauch von überschüssigem Chlorsalz kann man also die Geschwindigkeitsgleichung in folgender einfacher Form umschreiben :

$$v = (k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3) b,$$

wobei a und b die Gesamtmenge von Jod- bzw. Ferrisalz, und k_1 , k_2 und k_3 die davon unabhängigen Konstanten bezeichnen.

Falls Cl' gegen J' in grossem Überschuss vorhanden ist, nehmen die Mengen der reaktionsfähigen Ionengruppen, wie ersichtlich, mit dem Zuwachs der darin enthaltenen Jodatombzahl äusserst stark ab, da hierbei n/m sehr klein ist. Im Vorhergehenden (S. 242) wurde angenommen, dass die Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten der an Jodatom reicheren Ionengruppen grösser als die der an ihm ärmeren sind. Falls die ersteren Koeffizienten gegen die letzteren genügend gross sind, so können die an Jodatom reicheren Ionengruppen trotz ihrer geringen Konzentrationen noch zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit etwas beitragen. Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen trifft dies bei den zwei Jodatome enthaltenden Ionengruppen zu, aber nicht bei der drei Jodatome enthaltenden; es scheint also ihre Zerfallsgeschwindigkeit ihre sehr geringe Konzentration wohl nicht kompensieren zu können. Die Versuchsergebnisse können tatsächlich durch folgende einfache Form genau wiedergegeben werden (s. w. u.):

$$v = (k_1 a + k_2 a^2) b.$$

Aus den theoretisch berechneten Mengenverhältnissen der Ionengruppen ersieht man, dass, wenn die Chlorsalzmenge abnimmt, die Mengen der an Jodatom ärmeren Ionengruppen verhältnismässig schneller abnehmen. In diesem Fall muss sich die durchschnittliche

Reaktionsordnung des J' höher ergeben. Tabelle 20 veranschaulicht diese Zunahme der Reaktionsordnung. Wenn man dabei die Ionen-
gruppen von dem Typus FeX_3 durch Zusatz von überschüssigem
Ferrisalz vermehrt, so wird auch FeJ_3 zunehmen. Durch dieses Ver-
fahren gelang es mir, die dritte Ordnung von J' deutlich zutage zu
bringen, indem die durchschnittliche Ordnung nunmehr grösser als
zwei ist, eine wichtige Tatsache.

TABELLE 20.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

1) 3,5—1,5 ccm m/10 $\text{KJ}^{1)}$ +6 ccm m/10 FeCl_3 +3 ccm n HCl
+a ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	Durchschnittliche Reaktionsordnung
3	1,97
9,5	1,87
15	1,78

2) 3,5—1,5 ccm m/10 KJ+2,5 ccm 2,53 m FeCl_3 +1 ccm n HCl
+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

Durchschn. Reaktionsordnung = 2,14.

Die durchschnittliche Reaktionsordnung wurde nach der van't
Hoffschen Differentialmethode berechnet.

Es sei hier noch gezeigt, was für eine Reaktionsordnung des Fe^{3+}
sich ergibt, falls die Reaktionsflüssigkeit, wie gewöhnlich, am Chlorsalz
nicht überschüssig ist. Wir denken uns eine FeCl_3 -Lösung, welche
NaCl und NaJ, welche beide vollständig dissozzierend angenommen
sind, im Verhältnis $m : n$ enthält. Man setze $\text{Fe}^{3+2)}$ zur Lösung hinzu,

¹⁾ Hier wird KJ statt NaJ gebraucht, hierüber vgl. Anhang S. 279.

²⁾ Man muss hierbei erst FeCl_3 hinzufügen und dann durch Wegnahme
entsprechender Menge NaCl die Zunahme an Cl⁻ kompensieren.

bis seine Gesamtkonzentration ver- p -facht wird und ergänze die dadurch herbeigeführte Verminderung der negativen Ionen¹⁾ durch Zusatz einer geeigneten Menge vom NaCl-NaJ-Gemische, in welchem die beiden Salze im Verhältnis $m : n$ vorhanden sind, so erhält man folgende Beziehungen :

$$\epsilon=1, \quad a=\beta=\gamma=\delta. \quad (\text{s. oben}).$$

Da Fe^{+++} ver- p -facht wurde, so besteht die Beziehung

$$a=\beta=\gamma=\delta=p,$$

d. h. die Ionengruppen, also auch die Reaktionsgeschwindigkeit werden durch Ver- p -fachung des Ferriionengehalts auch ver- p -facht. Bei dem wirklichen Versuche braucht man FeCl_3 . In diesem Falle muss man daher das nachher zugesetzte NaCl-NaJ-Gemisch durch die äquivalente Menge von NaCl ersetzen, wodurch die ver- p -fache Reaktionsgeschwindigkeit natürlich verkleinert werden muss. Es genügt noch nicht ; die nachher zugesetzte Cl'-Menge ist kleiner als die der Fe^{+++} -Zunahme entsprechende.¹⁾ Wir haben deshalb noch eine Menge NaCl zur Lösung zuzusetzen, wodurch aber, wie experimentell bewiesen²⁾, die Reaktionsgeschwindigkeit herabgedrückt werden muss.

Es muss also nach gewöhnlicher Versuchsmethode die Reaktionsordnung des Fe^{+++} kleiner als eins gefunden werden, was tatsächlich der Fall ist, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich :—

TABELLE 21.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

3 ccm m/10 KJ + a ccm m/10 FeCl_3 + 1 ccm n HCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

¹⁾ Diese Verminderung kann man mathematisch beweisen. Hierüber vgl. meine Abhandlung über die Dissoziation mehratomiger Salze : diese Memoirs, VIII (1924).

²⁾ Jede Zunahme von NaCl-Konzentration drückt die Reaktionsgeschwindigkeit herab, aber von einer sehr hohen Konzentration (ca. 2 n) ab tritt das Umgekehrte auf. Diese Erscheinung kann auch bei den anderen Salzen, wie NaNO_3 , KBr, NaClO_3 , NaClO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, beobachtet werden.

a	$v \times 10^5$	$\frac{v}{a} \times 10^5$
10	1100	110
6	810	135
3	538	179

Bisher haben wir uns mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Fe^{3+} und J^- beschäftigt, nunmehr wollen wir zur nächsten Frage der verzögernden Wirkung des Fe^{2+} übergehen. Es wurde schon oben gezeigt, dass das Fe^{2+} seine Wirkung nur während der Periode vom Zusammentreffen der beiden reagierenden Ionen bis zum Schluss der chemischen Umwandlung ausüben muss, und andererseits, dass in der reagierenden Ferri-Jodsalzlösung Ferri-Jodionengruppen wirklich vorhanden sind. Es scheint mir also natürlich, hieraus zu folgern, dass die Wirkung des Fe^{2+} gerade auf diese Ionengruppen ausgeübt werden muss. Die eigentümliche verzögernde Wirkung des Fe^{2+} könnte wohl ihren Grund darin besitzen, dass es sich von dem in den reagierenden Ionengruppen enthaltenen Fe^{3+} nur durch seine elektrische Ladung unterscheidet, und dass es selbst ein Reduktionsmittel ist.

Jedenfalls muss das Fe^{2+} , um seine Wirkung ausüben zu können, mit einer der sich gerade umsetzenden, oder kurz, kritischen Ionengruppen zusammentreffen, also muss die Wirkung der Konzentration des Fe^{2+} und der der kritischen Ionengruppen proportional sein. Die verzögernde Wirkung des Fe^{2+} sollte aber durch Vorhandensein des Fe^{3+} verhindert werden, da seine Wirkung sich gerade der des Fe^{2+} gegenüberstellt. Hier will ich daher annehmen, dass die Wirkung des Fe^{2+} nicht durch seine absolute sondern seine relative Konzentration zu der des Fe^{3+} bestimmt wird.

Wenn n , c und b die Konzentration der kritischen Ionengruppen, des Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} bedeuten, so kann man die Menge der kritischen Ionengruppen, welche pro Zeiteinheit die Wirkung des Fe^{2+} erleiden, mit $k'nc/b$, und ferner die, welche, pro Zeiteinheit, ohne Fe^{2+} -Wirkung zu erleiden, sich umsetzen, mit k'_2n , und schliesslich die, welche, ohne

Fe^{..}-Wirkung zu erleiden, pro Zeiteinheit von selbst in den gewöhnlichen Zustand zurückkehren, mit $k'_3 n$ bezeichnen, wobei k'_1 usw. Proportionalitätsfaktoren angeben. Während die kritischen Ionen-
gruppen auf diese Weise verschwinden, werden sie andererseits aus den im gewöhnlichen Zustand befindlichen Ionengruppen ständig neugebildet, deren Geschwindigkeit wohl der Geschwindigkeit in Abwesenheit des Fe^{..} d. h. $v = (k_1 a + k_2 a^2) b$, proportional zu setzen ist.

Dieses Verschwinden und die Neubildung führen praktisch momentan zu einem stationären Zustand. Davon kann man sich durch folgende experimentelle Tatsache überzeugen: Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche eine reagierende Ferri-Ferro-Jodsalzlösung zu einem von dem Moment des Zusammengiessens an lange verflossenen Zeitpunkt aufweist, wurde gleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit derjenigen Lösung gefunden, deren Zusammensetzung gerade der ersteren zum genannten Zeitpunkt entspricht.

Bei dem stationären Zustand besteht die Beziehung

$$k'_1 n c / b + k'_2 n + k'_3 n = k'_4 v,$$

woraus man

$$n = k'_4 v / (k'_1 \frac{c}{b} + k'_2 + k'_3)$$

erhält.

Die gesuchte Geschwindigkeit v' ist demnach

$$v' = k'_2 n = \frac{k'_2 k'_4 v}{k'_1 c / b + k'_2 + k'_3}.$$

Ist $c=0$, so muss $v'=v$ sein, so dass

$$k'_4 = \frac{k'_2 + k'_3}{k'_2}$$

ist. Die Geschwindigkeitsgleichung gestaltet sich nun in der Form

$$v = (k_1 a + k_2 a^2) \frac{a b^2}{a b + c},$$

wobei $\alpha = \frac{k'_2 + k'_3}{k'_1}$ und v' in v umgeschrieben ist.

Die erhaltene Geschwindigkeitsgleichung soll den zeitlichen Reaktionsverlauf der reagierenden Lösung angeben, deren Konzentration an Jod-, Ferri- und Ferrosalz a , b bzw. c ist.

Bisher hat man die Theorie der Ionenreaktion unter der Annahme entwickelt, dass sowohl Cl' als auch J' sich elektrolytisch ganz identisch verhalten. Im wirklichen Falle trifft dies nicht zu. Aber der Natur der Annahme nach soll der genannte Unterschied die oben erörterten theoretischen Folgerungen nicht wesentlich verändern, da es sich hier nicht um Qualität sondern um Quantität handelt. Jedenfalls ist es nicht unmöglich, die Geschwindigkeitsgleichung speziell in Gegenwart überschüssigen Neutralsalzes unter Berücksichtigung des elektrolytisch verschiedenen Verhaltens der betreffenden Ionen abzuleiten¹⁾.

9. MATHEMATISCHE EIGENSCHAFTEN DER GESCHWINDIGKEITSGLEICHUNG UND IHRE EXPERIMENTELLE BESTÄTIGUNG.

Im vorliegenden Abschnitte wollen wir die mathematischen Eigenschaften der theoretischen Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit ausführlich studieren und sehen, wie sie experimentell bestätigt werden können.

In der Gleichung gibt es drei unabhängige Variable a b c und eine abhängige v . Um die Abhängigkeit von v von diesen drei Variablen näher erkennen zu können, verändern wir eine von ihnen in unabhängiger Weise, während man die anderen als Parameter betrachtet, und studieren die dadurch herbeigeführte Veränderung einer passenden in sich v enthaltenden abhängigen Variablen.

Um die Reaktionsgeschwindigkeitsveränderung, die durch die Konzentrationsänderung von KJ verursacht wird, anschaulich zu machen, nehmen wir als unabhängige Variable $1/a$ und als abhängige v/a^2 , während die Konzentrationen des $FeCl_3$ und $FeCl_2$ b c als Parameter betrachtet werden.

¹⁾ S. Anhang auf S. 274

Die Geschwindigkeitsgleichung geht nach Umformung in folgende über :

$$\frac{v}{a^2} = \frac{k_1 ab^2}{ab+c} \cdot \frac{1}{a} + \frac{k_2 ab^2}{ab+c}.$$

Wie ersichtlich stehen die beiden Variablen in linearer Beziehung, so dass die Gleichung, wenn in die Koordinationsebene eingetragen, eine gerade Linie darstellen muss. Falls man entweder b oder c verändert, so erhält man eine Schar von geraden Linien, welche sämtlich durch ein und denselben Punkt auf der $1/a$ -Achse ($0, -k_2/k_1$) gehen müssen.

Zur experimentellen Bestätigung eines Falls, wobei Parameter b konstant und c veränderlich ist, wurden zwei Reihen von Versuchen mit und ohne Zusatz von Salzsäure ausgeführt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 22 angegeben und durch nebenstehende Fig. 7 veranschaulicht.

TABELLE 22.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm $m/10$ KJ + b ccm $m/10$ FeCl_3 + c ccm $m/10$ FeCl_2 + d ccm n

HCl + 15 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

KJ	FeCl_3	FeCl_2 ($d=3$)							
		$c=0$		$c=0,5$		$c=1,5$		$c=3,5$	
		$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$
3,5	6	179	163	164	179	145	202	122	240
3,5	4	—	111	—	120	—	142	—	182
3,5	2	—	55	—	65	—	87	—	128
3,5	1	—	27	—	38	—	58	—	98
2,5	6	188	305	179	321	160	360	130	444
2,0	6	199	452	188	480	166	541	136	664
1,5	6	218	734	205	781	181	886	142	1120

KJ	FeCl ₃	FeCl ₂ (d=0)							
		c=0		c=0,5		c=1,5		c=3,5	
		$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$
3,5	6(4,96)	146	138	140	144	119	169	95	213
3,5	2(1,55)	—	43	—	54	—	76	—	117
2,5	6(4,96)	158	250	147	269	128	309	98	400
2,0	6(4,96)	167	369	157	392	134	459	105	587

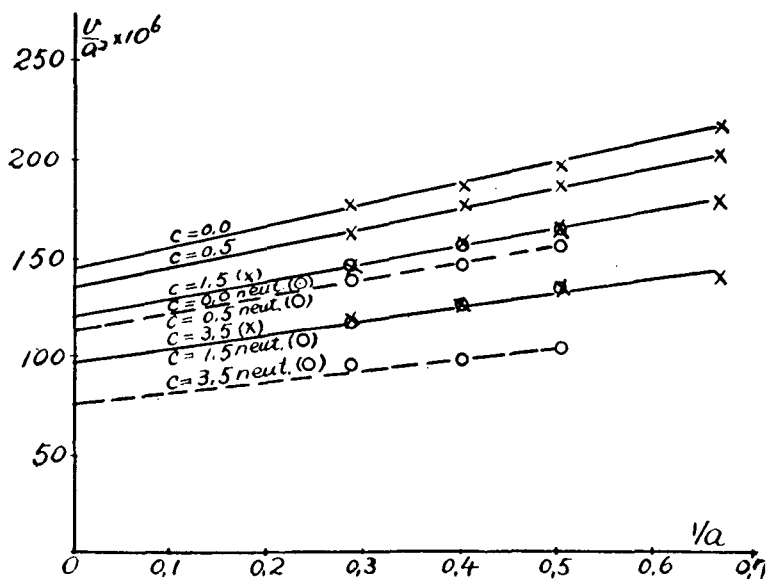


Fig. 7.

Die geraden Linien, welche durch einen bestimmten Punkt auf der $1/a$ -Achse (0, -1,28) gehen, verbinden, von dem Säuregehalt der Lösung unabhängig, auf genügende Weise die Versuchspunkte. Über die Bedeutung der zugesetzten Säure wird unten noch die Rede sein.

Falls $c=0$ ist, so gestaltet sich die Gleichung folgendermassen

$$\frac{v}{a^2 b} = k_1 \frac{1}{a} + k_2,$$

was darauf hindeutet, dass die gerade Linie von dem Wert von b unabhängig ist. Hierbei muss man $v/a^2 b$ statt v/a^2 als abhängige Variable betrachten. Gerade Linien, welche verschiedenen Werten von b ent-

sprechen, fallen hierbei mit ein und derselben Linie zusammen. Dies ist aus Tabelle 23 gleich zu ersehen, da danach für einen Wert von a der Wert von v/a^2b für verschiedene b -Werte fast derselbe ist.

TABELLE 23.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm m/10 KJ + b ccm m/10 FeCl₃ + 3 ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$\frac{v}{a^2b} \times 10^7$		
	$b=10$	$b=6$	$b=2$
3	304	302	303
2	333	331	334
1	428	427	425

Hier ist die Säurewirkung beachtenswert. Wie Fig. 8, welche die Angaben in Tabelle 18 graphisch wiedergibt, zeigt, gehen die geraden Linien, die den verschiedenen Säurekonzentrationen entsprechen, auch durch ein und denselben Punkt auf der $1/a$ -Achse (0, -1,28). Die Säurewirkung erscheint also zwar nur in der Erhöhung der Wirksamkeit des Ferrisalzes zu bestehen, aber mit dem Jodsalz nichts zu tun zu haben. Wirkt die Säure auf Jodsalz auf irgend eine Weise ein, so dürfen die geraden Linien nicht mehr durch den genannten einzigen Punkt gehen, da $-k_2/k_1$ nicht von der Masseinheit von a unabhängig ist : $-k_2/k_1 = \left(\frac{1}{a}\right) \frac{v}{a^2b} = 0$.

Diese eigentümliche Säurewirkung bleibt auch in Gegenwart von Ferrosalz bestehen, wie wir schon oben gesehen haben.

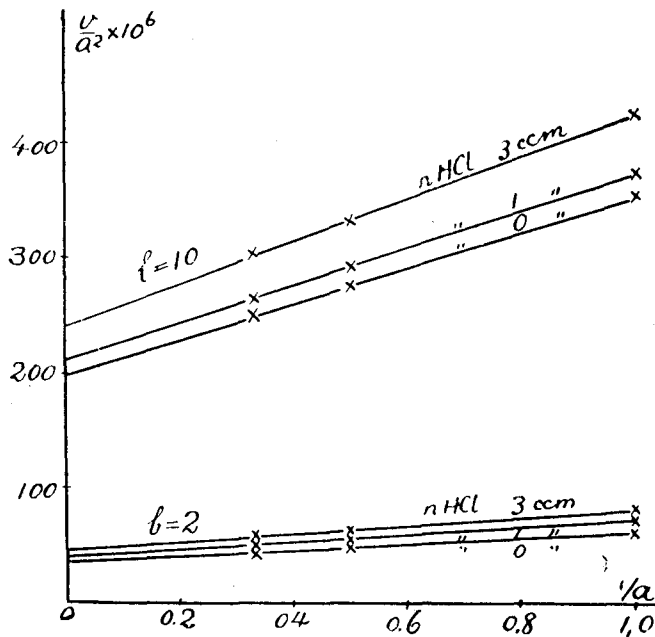


Fig. 8.

Um den Einfluss der Konzentrationsänderung des Ferrisalzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu studieren, nehmen wir als unabhängige Variable b und als abhängige b^2/v , während c und a als Parameter betrachtet werden. Durch Umformen der Gleichung erhält man

$$a(k_1a + k_2a^2) \frac{b^2}{v} = ab + c.$$

Wenn speziell $c=0$ ist, so ist v dem b proportional, was offenbar die erste Reaktionsordnung des Fe^{+++} bedeutet. Da die zwei Variablen auch hier in linearer Beziehung stehen, so stellt die Gleichung eine gerade Linie dar. Die Neigung θ dieser Linie, welche

$$\theta = \frac{1}{k_1a + k_2a^2}$$

ist, hängt von c nicht ab, so dass eine Schar von verschiedenen Werten von c entsprechenden geraden Linien alle zueinander parallel

sein müssen, während ihre Abschnitte auf der b^2/v -Achse dem c proportional sein müssen, da sie durch den Ausdruck

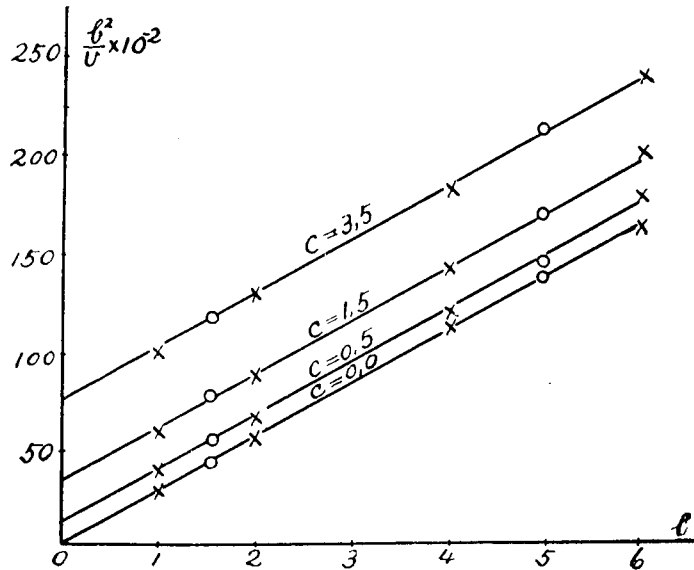


Fig. 9.

$$\frac{c}{a(k_1a + k_2a^2)}$$

angegeben werden können.

Nebenstehende Fig. 9, die auf den Angaben in Tabelle 22 fusst, veranschaulicht die überraschende Übereinstimmung der theoretischen Folgerungen mit den Versuchsergebnissen. Bei diesen Versuchen wurde die Hydrolyse des Ferrisalzes durch Zusatz einer genügenden Menge von Salzsäure vermieden. Falls man dagegen ohne Säurezusatz die Hydrolyse stattfinden lässt, so muss man in die obige Gleichung $(1-h)b$ an stelle von b einsetzen, wobei h als Hydrolysengrad des Ferrisalzes angesehen werden kann, in sofern als man die Reaktionsgeschwindigkeit dem hydrolytisch unangegriffenen Teil des Ferrisalzes als proportional ansieht. Den Wert von $1-h$ kann man danach durch die Formel

$$1-h = \frac{v_0}{v_H}$$

berechnen, wobei v_0 die Reaktionsgeschwindigkeit der unangesäuerten

Reaktionslösung und v_H , die der von Hydrolyse befreiten sonst gleich zusammengesetzten Reaktionslösung bedeutet. Durch solche Umrechnung von b konnte man die gerade Linie für den unangesäuerten Fall mit der für den hydrolysenfreien Fall zur Deckung bringen. Die umgerechneten Werte von b sind in Tabelle 22 mit b' bezeichnet, und die betreffenden Punkte sind in Fig. 9 mit Kreischen bezeichnet. Falls die Säure auf Jodsalz einwirkt, so müssten die umgerechneten Punkte eine andere gerade Linie mit einer verschiedenen Neigung darstellen.

Verändert man a allein, so erhält man eine Schar von geraden Linien von verschiedener Neigung. Da ihre Abschnitte auf der b -Achse ($-c/a$) alle gleich und von a unabhängig sind, so müssen diese Linien durch ein und denselben Punkt $(0, -c/a)$ gehen. Ist $c=0$, so fällt der Punkt mit dem Anfangspunkt $(0,0)$ zusammen. Tabelle 24 und Fig. 10 veranschaulichen diese Eigenschaft.

TABELLE 24.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm m/10 KJ + b ccm m/10 FeCl_3 + 3 ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$		
	$b=10$	$b=6$	$b=2$
3,5	—	163	55
3	365	—	73
2	751	—	150
1	2340	—	470

Wir wollen schliesslich die Wirkung von Ferrosalzkonzentrationsänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrachten. Hierbei ist c die unabhängige Variable und b^2/v die abhängige.

Da in der Gleichung

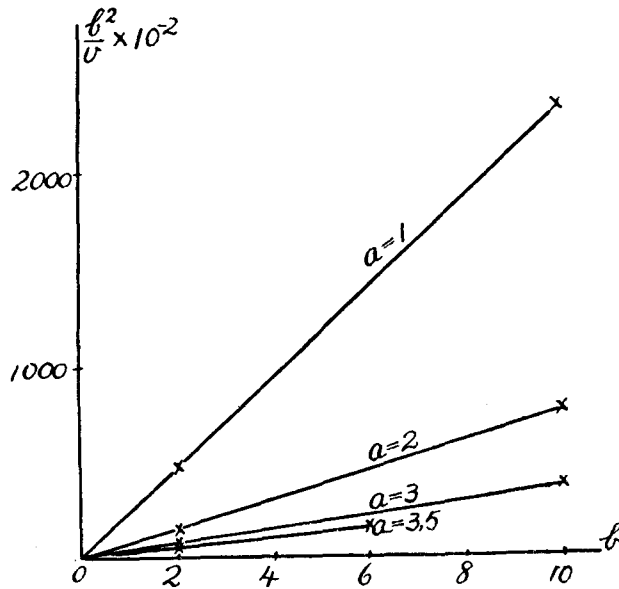


Fig. 10.

$$a(k_1a + k_2a^2) \frac{b^2}{v} = c + ab$$

die zwei Variablen auch durch lineare Beziehung verbunden sind, so erhält man auch hier eine gerade Linie. Da ihre Neigung, welche

$$\theta = \frac{1}{a(k_1a + k_2a^2)}$$

ist, von b unabhängig ist, so müssen alle Linien, welche den verschiedenen Werten von b entsprechen, zueinander parallel sein, und ihre Abschnitte auf der b^2/v -Achse müssen dem b proportional sein, da sie durch

$$\frac{b}{k_1a + k_2a^2}$$

ausgedrückt werden können. Fig. 11 veranschaulicht die Bestätigung dieser Schlussfolgerungen durch Versuche. Die numerischen Daten sind aus Tabelle 22 entnommen.

Es sei noch betont, dass die Säure auch hier nur auf die Wirksamkeit des Ferrisalzes vermehrend einzuwirken scheint, denn in Fig. 11 sind die ausgezogenen geraden Linien, die bei der vollständigen

Zurückdrängung der Ferrisalzhydrolyse durch überschüssige HCl erhalten wurden, parallel den gestrichelten geraden Linien, die in Abwesenheit der Säure erhalten wurden. Würde die Wirksamkeit des Jodsalzes durch Säure beeinflusst, so müsste eine andere Neigung dadurch herbeigeführt werden. Solche parallele gerade Linien können auch bei anderen Werten von a erhalten werden (Fig. 11).

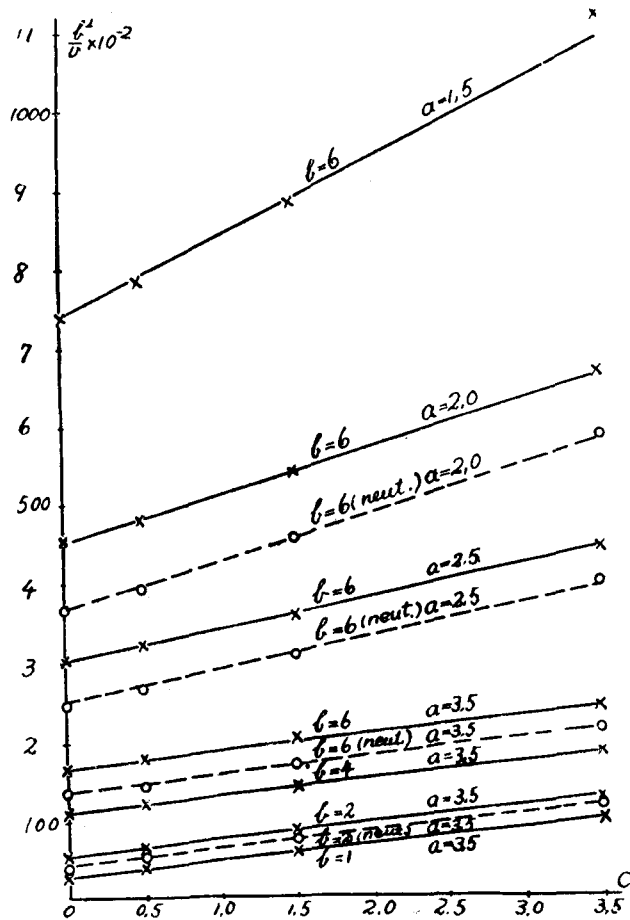


Fig. 11.

Verändert man a allein, so erhält man eine Schar von geraden Linien von verschiedener Neigung. Da ihre Abschnitte auf der c -Achse ($-ab$) alle gleich und von a unabhängig sind, so müssen diese

Linien durch ein und denselben Punkt $(0, -ab)$ gehen. Die oberen vier ausgezogenen Linien in Fig. 11 gehen wirklich durch den einzigen Punkt $(0, -ab = -1,23 \times 6)$.

Hier will ich weiter die Versuchsergebnisse bei einem anderen Überschuss von NaCl (9,5 statt 15 ccm 4m NaCl) und die bei einer anderen Temperatur (25° statt 18°) angeben. Wie aus den beistehenden Figuren ersichtlich, ist die Übereinstimmung mit der Theorie überraschend gut.

TABELLE 25 und 26.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm m/10 KJ + b ccm m/10 FeCl_3 + c ccm m/10 FeCl_2 + 3 ccm n HCl + 9,5 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18° für Tabelle 25, = 25° für Tabelle 26.

TABELLE 25.

KJ	FeCl_3	FeCl_2							
		$c=0$		$c=0,5$		$c=1,5$		$c=3,5$	
		$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$
3,5	6	188	156	176	166	158	187	122	241
3,5	4	—	104	—	113	—	135	—	185
3,5	2	—	51	—	62	—	81	—	132
3,5	1	—	25	—	36	—	58	—	103
2,5	6	197	—	183	—	162	—	125	—
2,0	6	201	—	190	—	165	—	130	—

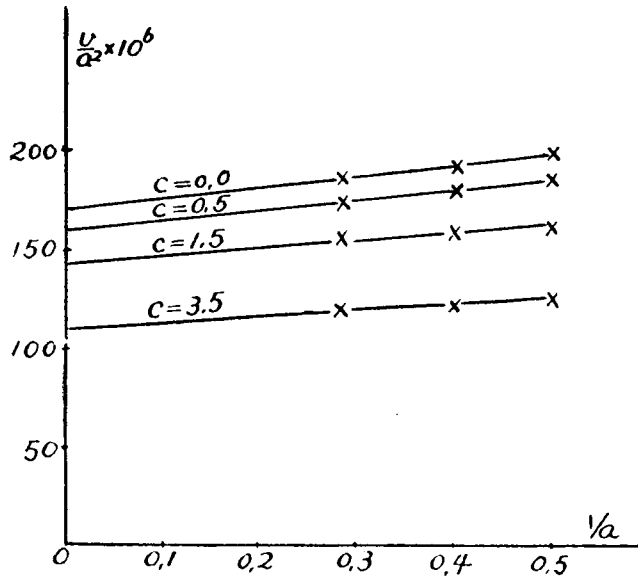


Fig. 12.

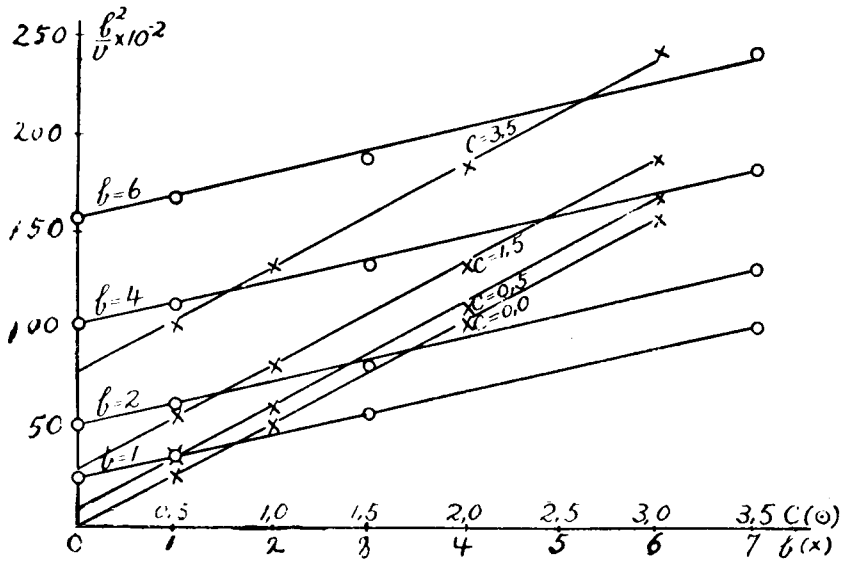


Fig. 13.

TABELLE 26.

KJ	FeCl ₃	FeCl ₂							
		c=0		c=0,5		c=1,5		c=3,5	
		$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2} \times 10^6$	$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$
3,5	6	490	60,1	455	65,0	398	73,9	315	93,0
3,5	4	—	39,7	—	44,4	—	53,9	—	71,9
3,5	2	—	19,7	—	24,4	—	33,6	—	51,2
3,5	1	—	10,1	—	14,8	—	23,3	—	40,9
2,5	6	512	—	470	—	415	—	327	—
2,0	6	524	—	491	—	424	—	336	—

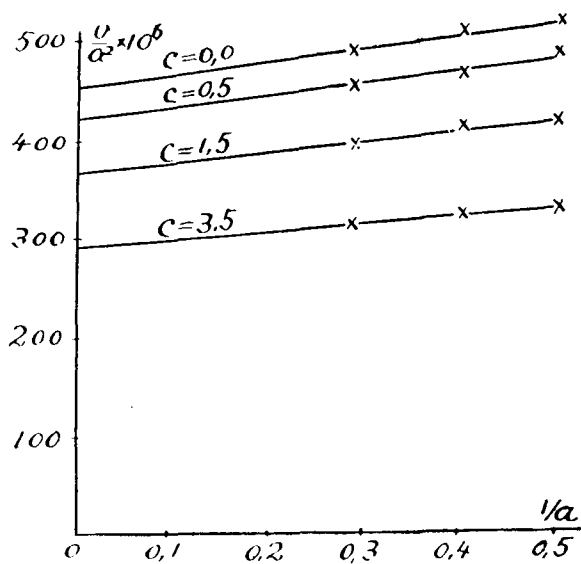


Fig. 14.

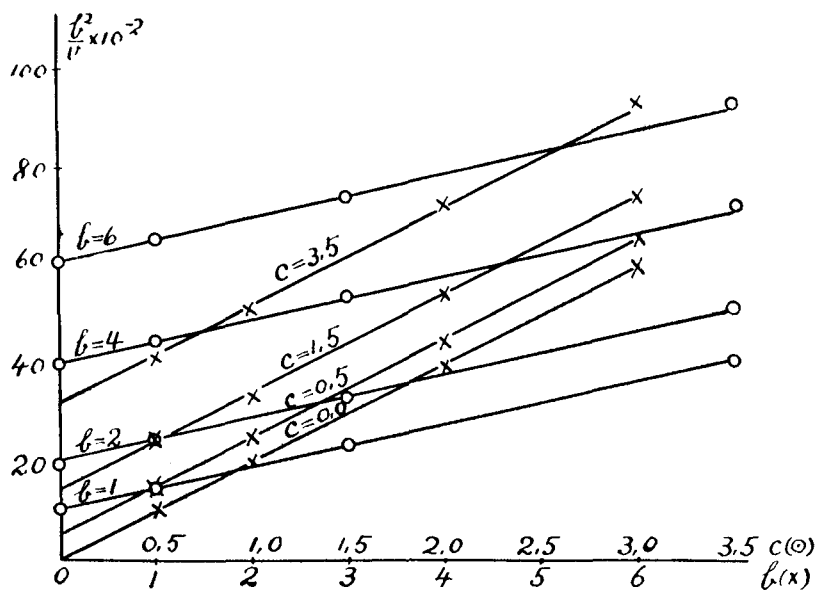


Fig. 15.

10. BERECHNUNG DES NUMERISCHEN WERTS DER KONSTANTEN IN DER GLEICHUNG.

Im vorhergehenden Abschnitte haben wir die Neigung der $b^2/v-c$ -geraden Linie zu

$$\theta = \frac{1}{a(k_1a + k_2a^2)} \quad (1)$$

berechnet. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit v bei Abwesenheit des Ferrosalzes ist

$$v = (k_1a + k_2a^2)b. \quad (v = 0.00220 \text{ für } a = 3,5 \text{ und } b = 6.) \quad (2)$$

Aus (1) und (2) erhält man

$$a = \frac{b}{v\theta}.$$

Der mit Hilfe dieser Gleichung berechnete Mittelwert von a ist 1,23.

Den Wert von k_2/k_1 kann man graphisch als den Schnittpunkt der $v/a^2 - 1/a$ -geraden Linien mit der $1/a$ -Achse erhalten. Er ist nämlich

$$k_2/k_1=1,28. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) kann man nun den Wert von k_1 und k_2 berechnen, nämlich :

$$k_1=0,0000191$$

$$k_2=0,0000239.$$

11. WEITERE BESTÄTIGUNG DER THEORETISCHEN GESCHWINDIGKEITSGLEICHUNG UND EINIGE ANWENDUNGEN DERSELBEN.

Wie bisher gezeigt wurde, ist die Geschwindigkeitsgleichung von verschiedenen Seiten aus auf ihre Richtigkeit geprüft. Da wir nun den numerischen Wert der darin vorkommenden Konstanten erhalten haben, wollen wir weiter ihre Richtigkeit von ganz anderen Seiten aus bestätigen.

Wenn man eine genügend konzentrierte Thiosulfatlösung (0,9137 n) zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt, so kann man, ohne das Volum der Reaktionsflüssigkeit merklich zu verändern, den Reaktionsverlauf fortdauernd für längere Zeit messend verfolgen. Die Thiosulfatlösung muss von der Präzisionsbürette derart abgelassen werden, dass die Reaktionsflüssigkeit stets von der Blaufarbe der Jodstärke gerade befreit sein kann; von Zeit zu Zeit liest man die abgelassene Menge der Thiosulfatlösung an der Bürette und die dabei verflossene Zeit an der Sekundenuhr ab.

In die Geschwindigkeitsgleichung muss man hierbei x statt c , $b-x$ statt b und $\frac{dx}{dt}$ statt v einsetzen; b bezeichnet die Anfangskonzentration des FeCl_3 , welches durch Säurezusatz von der Hydrolyse vollständig befreit ist; die Jodidmenge a bleibt durch den ganzen Versuch unverändert. Die Gleichung wird also

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a + k_2 a^2) \frac{a(b-x)^2}{a(b-x) + x},$$

aus welcher man durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left\{ (a-1) \ln \frac{b}{b-x} + \frac{x}{b-x} \right\}$$

erhält, wobei $K = a(k_1 a + k_2 a^2)$
ist.

Es wurde die Messung bei 18° an folgenden drei Lösungen ausgeführt :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	HCl	4 <i>m</i> NaCl	Stärke	Wasser (in ccm)
1)	4	6	3		15	1	1 (Tabelle 27)
2)	4	4	3		15	1	3 (Tabelle 28)
3)	3	6	3		15	1	2 (Tabelle 29)

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 27, 28 und 29 angegeben ; in der Spalt *K* stehen die mit obiger Gleichung berechneten Werte von *K*, ausgenommen die oberste mit Klammer umgeschlossene Zahl, welche mit der Gleichung

$$K = a(k_1 a + k_2 a^2)$$

aus den bekannten Konstantenwerten berechnet wurde.

TABELLE 27.

<i>t</i> in Sekunden	<i>x</i> in 0.1 Millimolen	<i>K</i> × 10 ⁶
0	0,000	(576)
79	0,138	486
137	0,384	607
224	0,567	568
287	0,730	583
375	0,913	581
475	1,10	572
562	1,28	580
658	1,46	588
774	1,64	580
899	1,83	582
1033	2,01	581
1183	2,19	571
1349	2,37	570
1529	2,56	570

TABELLE 28.

t in Sekunden	x in 0,1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	(576)
101	0,183	579
219	0,366	561
344	0,548	560
472	0,730	570
622	0,913	572
799	1,11	577
990	1,29	568
1196	1,46	572
1438	1,64	572

TABELLE 29.

t in Sekunden	x in 0,1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	(340)
116	0,183	330
242	0,366	329
379	0,567	335
502	0,730	333
648	0,913	336
816	1,10	334
984	1,29	335
1164	1,46	333
1370	1,64	329
1590	1 83	329

Wie ersichtlich, stimmen die K -Werte unter sich und mit der Theorie gut überein.

Dass K theoretisch zwar nur von a aber nicht von b abhängt, ist auch durch Versuche bestätigt.

Wenn die zuzusetzende Thiosulfatlösung verdünnt ist, so kommt die Volumveränderung der Reaktionsflüssigkeit in Betracht. Wenn das Volum sich von V zu V' verändert, so wird die Geschwindigkeit (die in V in Zeiteinheit umgesetzte Menge eines reagierenden Stoffs in 0,1 Millimolen) dementsprechend von v in

$$v' = \left\{ k_1 \left(a \frac{V}{V'} \right) + k_2 \left(a \frac{V}{V'} \right)^2 \right\} \frac{a \left(b \frac{V}{V'} \right)^2}{a \left(b \frac{V}{V'} \right) + \left(c \frac{V}{V'} \right)}$$

übergehen. Da aber die Messung an der Lösung von Volum V' ausgeführt wird, so erhält man für den Reaktionsverlauf folgende analytische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = v' \frac{V'}{V} = \frac{V}{V'} \left(k_1 a + k_2 a^2 \frac{V}{V'} \right) \frac{a(b-x)^2}{a(b-x) + x}$$

Benutzt man $\frac{F}{10}$ n Thiosulfatlösung, so ist

$$V' = V + \frac{x}{F}$$

Durch Einsetzung und Integration erhält man

$$A = \frac{1}{t} \left\{ X \ln \frac{B+x}{B} - Y \ln \frac{b-x}{b} + \frac{Z}{b-x} - \frac{Z}{b} - x \right\},$$

wobei A , B , X , Y und Z alle Konstanten sind.

Beim Versuche wurde die Thiosulfatlösung, welche 0,01325 n war, aus einer gewöhnlichen Bürette abgelassen, welche eine lange in die Reaktionsflüssigkeit eingetauchte Abflussspitze besass. Die angewandte Reaktionsflüssigkeit hat folgende Zusammensetzung:

4 ccm m/10 KJ + 6 ccm m/10 FeCl₃ + 3 ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl

+ Stärke + Wasser. Gesamtvolum = 30 ccm (anfänglich). Versuchstemperatur = 18°.

Die numerischen Werte der Konstanten in der letzten Gleichung wurden aus den Grössen $V=30$; $F=0,1325$; $a=4$; $b=6$; $k_1=0,0000191$; $k_2=0,0000239$; $\alpha=1,23$ berechnet, sie sind wie folgt:
 $A=0,00164$; $B=24,4$; $X=25,0$; $Y=-11,6$; $Z=89,5$.

Die Versuchsergebnisse mit den berechneten A -Werten sind in folgender Tabelle 30 angegeben. Die Übereinstimmung ist vollkommen.

TABELLE 30.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$A \times 10^5$
0	0,000	(164)
50	0,133	163
103	0,265	180
166	0,398	169
231	0,530	167
304	0,662	165
388	0,795	170
480	0,927	166
582	1,06	164
692	1,19	164
817	1,33	165
955	1,46	164
1106	1,59	165
1277	1,72	163
1466	1,86	163
1676	1,99	163

Wenn die Reaktionsflüssigkeit von Anfang an eine Menge c von Ferrosalz enthält, so wird die Geschwindigkeitsgleichung folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a + k_2 a^2) \frac{a(b-x)^2}{a(b-x) + c + x}$$

Setzt man b gleich 6, und wird die Reaktion verfolgt, bis die Hälfte des anfänglichen Ferrisalzes reduziert ist, so ist die Veränderung des Nenners gleich $66,9/(c+7,38)$ Proz. Sie wird also kleiner als 1

Proz., wenn c etwa 70 ist; der Nenner kann also innerhalb dieser Abweichung als konstant angesehen werden. Falls man deshalb von Anfang an eine genügend grosse Menge von Ferrosalz zur Reaktionsflüssigkeit zusetzt, so kann die Reaktionsordnung des Fe^{+++} bis auf zwei gesteigert werden. Die Geschwindigkeitsgleichung wird hierbei

$$\frac{dx}{dt} = K(b-x)^2,$$

oder, wenn integriert

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} \right).$$

Um dies zu bestätigen, wurde folgender Versuch bei 18° unternommen. Die Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit ist 6 ccm 0,4n KJ + 6 ccm m/10 FeCl_3 + 14 ccm n/2 FeSO_4 + 3 ccm n HCl + Stärke + Wasser. Gesamtvolum = 30 ccm; also $a=24$; $b=6$; $c=70$.

Ein Überschuss von NaCl wurde nicht gebraucht, da die hinreichende Menge von Sulfation schon enthalten ist¹⁾. Die Versuchsergebnisse mit den berechneten K -Werten sind in Tabelle 31 angegeben, aus welcher eine vollständige Bestätigung der Theorie gleich zu ersehen ist.

TABELLE 31.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	—
146	0,091	158
480	0,274	160
841	0,457	161
1233	0,640	162
1676	0,822	158
2144	1,00	156
2618	1,19	158
3154	1,37	156
4027	1,64	158
5376	2,01	157
8790	2,74	160

¹⁾ Vgl. Anhang, S. 279.

Bisher haben wir uns mit der experimentellen Bestätigung der theoretischen Geschwindigkeitsgleichung beschäftigt, und da sie nunmehr durchaus bestätigt erscheint, wollen wir ihre Anwendungen aufweisen.

Es wurde schon zu Anfang über die Versuchsmethode bemerkt, dass bei der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit die zuzusetzende Thiosulfatmenge der Ferrisalzmenge proportional sein muss. Um die vergleichbaren Resultate zu bekommen, ist dies notwendig, wie unten mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung bewiesen wird.

Wird die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a + k_2 a^2) \frac{a(b-x)^2}{a(b-x) + x}$$

unter der Bedingung konstanten Volums integriert, so liefert sie

$$t = \frac{1}{K} \left\{ (a-1) \ln \frac{b}{b-x} + \frac{x}{b-x} \right\},$$

wobei

$$K = (k_1 a + k_2 a^2) a,$$

und x der in der kurzen Zeit t gebildeten Menge des Ferrosalzes, also der zugesetzten Thiosulfatmenge gleich ist. Ist diese Thiosulfatmenge der Ferrisalzmenge proportional, d. h.

$$x = kb,$$

so geht die Gleichung in folgende über:

$$t = \frac{1}{K} \left\{ (a-1) \ln \frac{1}{1-k} + \frac{k}{1-k} \right\}.$$

Die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit v ist

$$v = \frac{x}{t} = \frac{kb}{t},$$

während die wahre

$$v_w = \frac{Kb}{a}$$

ist. Also hat man

$$\frac{v}{v_w} = \frac{ka}{(a-1) \ln \frac{1}{1-k} + \frac{k}{1-k}}$$

Falls k stets konstant bleibt, d. h. falls man stets diejenige Menge Thio-

sulfat benutzt, welche einem bestimmten Bruchteil des zugesetzten Ferrisalzes äquivalent ist (etwa 1 Proz.), so muss die proz. Abweichung der beobachteten Anfangsgeschwindigkeit von der wahren auch stets dieselbe bleiben; sie hängt nicht von der Jodmenge ab. Durch diese Vorsichtsmaßnahmen kann man also auch bei sehr verschieden zusammengesetzten Reaktionsflüssigkeiten vergleichbare Versuchsergebnisse erhalten.

Es sei hier die proz. Abweichung berechnet. Da k gegen 1 sehr klein ist, so geht die obige Gleichung in folgende über:

$$\frac{v}{v_w} \doteq 1 - k.$$

Ist die zugesetzte Thiosulfatmenge einem Hundertstel des Ferrisalzes äquivalent, so ist $k=0,01$ und

$$\frac{v}{v_w} = 0,99.$$

Die Abweichung ist also 1 Proz.

Da solch eine kleine Abweichung auch aus anderen Quellen entstehen kann, so scheint es unnötig, die oben berechneten numerischen Werte der in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden Konstanten zu korrigieren.

Eine andere wichtige Anwendung der Geschwindigkeitsgleichung befindet sich in folgendem Abschnitt.

12. ÜBER DIE WIRKUNG VON TRIJODID AUF FERRISALZ.

Da in allen vorhergehenden Versuchen das abgeschiedene Jod sogleich mit Thiosulfat reduziert wurde, so konnte es in kinetischer Hinsicht keine Rolle spielen. Es scheint aber interessant, die Wirkung zwischen Fe^{+++} und J_3 zu untersuchen.

Versuchsmethode: Eine gewisse Menge von Ferrisalzlösung wird in einem 100 ccm Becherglas im Thermostaten mit einem kleinen Rührer umgerührt. Dann setzt man zu dieser Lösung eine gewisse Menge von J-KJ-Lösung hinzu, welche vorher ebenfalls im Thermostaten vorgewärmt war. Nach gewisser Zeit (a Sekunden) von diesem Zusammengießen an fügt man eine gewisse Menge von Thiosulfat-Stärke-lösung hinzu; die Lösung wird dadurch farblos, aber nach Verlauf einiger Zeit (b Sekunden) wird Blaufarbe der Jodstärke auftreten.

Da die Versuchsdauer a sehr klein ist, so kann die Zusammensetzung, also auch die Reaktionsgeschwindigkeit v der Lösung, als unverändert angesehen werden. Die während a Sekunden freigemachte Menge des Jodes ist daher av . Ist die zugesetzte Thiosulfatmenge um m grösser als es dem anfänglich zugesetzten freien Jod entspricht, so enthält die Lösung noch $m-av$ von unverändertem Thiosulfat. Ist v' die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Zusatz von Thiosulfat, so sind $(m-av)/v'$ Sekunden nötig, bis die Blaufarbe auftreten kann. Also erhält man

$$b = (m - av) / v',$$

welches

$$B = m / v'$$

ergibt, wobei B denjenigen speziellen Wert von b bezeichnet, welchen man beim gleichzeitigen Hinzufügen von J-KJ- und Thiosulfat-Stärke-lösung, d. h. bei $a=0$ erhalten soll. Aus diesen beiden Gleichungen erhält man die Formel

$$v = \frac{m(B-b)}{aB},$$

welche gestattet, die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Fe^{+++} und $J' + J'_3$ aus den leicht zugänglichen Versuchsdaten zu berechnen.

Die Messung von a und b ist von einem ziemlich grossen Versuchsfehler begleitet. Jeder von den in Tabelle 32 angegebenen Werten von v ist das Mittel aus vielen Messungsdaten.

TABELLE 32.

Die Reaktionsflüssigkeit (Gesamtolum = 30 ccm) enthält:
KJ: 0,5; $FeCl_3$: 0,5; J_2 : $b/10$ Millimole. Temperatur = 18°

Jotales J' a	J'_3 b	Freies J' $a-b$	Thiosulfat m	v	v'
5	1,18	3,82	0,155	0,0119	0,0111
5	1,18	3,82	0,184	0,0121	
5	1,00	4,00	0,155	0,0130	0,0120
5	1,00	4,00	0,184	0,0132	
5	0,66	4,34	0,155	0,0152	0,0138
5	0,66	4,34	0,184	0,0148	
5	0,00	5,00	—	—	0,0185

Es wird hier angenommen, dass das zugesetzte freie Jod vollkommen als Trijodid vorhanden ist, also ist die Menge des frei bleibenden Jodids ist $a-b$. In dem letzten Spalt der Tabelle befindet sich die gemessene Anfangsgeschwindigkeit v' der Reaktion zwischen derselben Menge von Ferrisalz (0,5 Millimole) und der entsprechenden Menge des freien Jodids ($a-b$) allein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind alle Geschwindigkeiten v des 5. Spalts deutlich kleiner als die letzte des 6. Spalts ($v'=0,0185$). Der Übergang von J' in J'_3 muss also eine entsprechende Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Um die denkbare Frage zu entscheiden, ob das durch Umsetzung entstandene Ferrosalz mit dem vorhandenen Trijodid irgend eine nennenswerte Verzögerung auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ausüben würde, wurde die Anfangsgeschwindigkeit an einer der vorigen Reaktionsflüssigkeit gemessen, welche von Anfang an noch diejenige Menge des Ferrosalzes enthält, welche am Schluss der Messung entstanden sein muss. Die so erhaltene Geschwindigkeit wurde aber mit der bei keinem Ferrosalzzusatz erhaltenen fast identisch gefunden. Die kleinere Geschwindigkeit der Trijodid enthaltenden Lösung muss also auf der Tatsache beruhen, dass das Trijodid auf das Ferrisalz schwächer als das Jodid einwirkt. Seine Wirkung muss aber wenn auch klein doch endlich sein, da alle Geschwindigkeiten des 5. Spalts grösser als die entsprechenden des 6. Spalts sind.

Um die Wirkung von Trijodid auf Ferrisalz quantitativ näher kennen zu lernen, benutzte ich die theoretische Geschwindigkeitsgleichung. Zwei Annahmen sind hierbei notwendig, nämlich erstens, dass die Reaktion zwischen Trijodid und Ferrosalz keine nennenswerte Geschwindigkeit hat, zweitens, dass das Trijodid nach demselben Gesetz wie das Jodid auf Ferrisalz einwirkt.

Nimmt man an, dass das Trijodid n -fach so wirksam wie das Jodid ist, so gestaltet sich die Geschwindigkeitsgleichung in folgender Form:

$$\frac{dx}{dt} = \left\{ k_1 \left(a - x - \frac{x}{2} + \frac{nx}{2} \right) + k_2 \left(a - x - \frac{x}{2} + \frac{nx}{2} \right)^2 \right\} \frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+x}$$

Was die Jodidkonzentration betrifft, so ist x die Verminderung durch Umsetzung, $x/2$ die durch Trijodidbildung und $nx/2$ entspricht der

Wirksamkeit des Trijodids von der Konzentration $x/2$.

Die Gleichung geht durch Integration in folgende über :

$$A = \frac{1}{t} \left(X \ln \frac{B}{B-x} + Y \ln \frac{D}{D-x} + Z \ln \frac{b}{b-x} + \frac{W}{b-x} - \frac{W}{b} \right),$$

wobei A, B, D, X, Y, Z und W alle Konstanten sind.

Die Reaktionsflüssigkeit hat die Zusammensetzung :

4 ccm m/10 KJ + 6 ccm m/10 FeCl₃ + 3 ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl + 2 ccm H₂O, also $a=4$; $b=6$.

Nimmt man an, dass das Trijodid gegen Ferrisalz wirkungslos also $n=0$ und dann seine Wirkung 1/10-fach so gross wie das Jodid sei, so erhält man :

für den Fall $n=0$: $A=0,000305$; $B=3,19$; $D=8/3$; $X=-7,03$; $Y=5,09$; $Z=1,93$; $W=2,79$; für den Fall $n=1/10$: $A'=0,000275$; $B=3,30$; $D=2,76$; $X=-7,25$; $Y=5,17$; $Z=2,08$; $W=2,93$.

Versuchsmethode: Von Zeit zu Zeit wurden 15 ccm der Lösung herauspipettiert und in 100 ccm eiskaltes Wasser hineingegossen und mit 0,01 n Thiosulfat rasch titriert.

Versuchsergebnisse sind in Tabelle 33 angegeben. Die A -Werte für $n=0$ nehmen deutlich zu, was darauf hindeutet, dass das Trijodid wirksamer als angenommen ist. Dagegen stimmen die A' -Werte für $n=1/10$ unter sich sehr gut überein. Man kann also als erstere Annäherung sagen, dass die Wirksamkeit des Trijodids ungefähr ein Zehntel der des Jodids ist.

TABELLE 33.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$A \times 10^6$	$A' \times 10^6$
0	0,000	(305)	(275)
181	0,424	312	300
286	0,602	307	297
401	0,768	309	290
560	0,952	320	293
781	1,16	328	295
1062	1,35	328	297
1419	1,53	333	296
1714	1,64	336	297
1900	1.71	343	300

Zusammenfassung.

Es wurde eine Präzisionsbürette ersonnen, welche gestattet, eine Reagensflüssigkeit mit beliebiger Geschwindigkeit abfließen zu lassen, und die abgelassene Menge bis zu 0,002–3 ccm genau zu messen.

Die reagierende Lösung ist, wenn freies Jod ständig durch Thiosulfat in Jodid umgewandelt wird, gegen Licht unempfindlich, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird weder von der als Indikator zugesetzten Stärke noch von dem während der Messung entstandenen Tetrathionat merklich beeinflusst, Jodstärke hat aber eine beschleunigende Wirkung.

Aber das Ferrosalz übt darauf eine beträchtliche verzögernde Wirkung aus.

Aus zahlreichen Versuchen wurde gefolgert, dass diese Wirkung fast ausschliesslich von dem Fe^{2+} herkommt, und dass die Wirkung nur während des Umsetzungsvorgangs von Fe^{3+} und J' ausgeübt wird.

Die Reaktionsordnung des Fe^{3+} in Gegenwart von überschüssigem NaCl hängt von dem Säuregehalt stark ab, und zwar ist sie bei genügendem Säuregehalt genau eins und steigt mit abnehmendem Säuregehalt fast bis zu zwei auf.

Dass die Wirkung der Säure nur in der Zurückdrängung der Hydrolyse des Ferrisalzes besteht, wurde von verschiedenen Seiten bestätigt.

Die Reaktionsordnung des J' liegt zwischen eins bis zwei und kann unter Umständen die höhere Grenze überschreiten.

Es wurde angenommen, dass das Wesen der vorliegenden Reaktion zwischen Fe^{3+} und J' nur in der Zersetzung derjenigen Ionen-
gruppen besteht, welche aus dem FeCl_3 -Molekül und seinen intermediären Dissoziationsprodukten durch Ersetzung von einem bis drei Cl -Atomen durch J -Atome entstehen sollen.

Dass solche Ionengruppen wirklich vorhanden sind, wurde experimentell nachgewiesen.

Unter der Annahme, dass sowohl Cl' als auch J' elektrolytisch

ein identisches Verhalten haben, wurden die Konzentrationen dieser Ionengruppen nach Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnet. Die daraus sich ergebende Geschwindigkeitsgleichung kann auch unter speziellen Versuchsbedingungen (im Überschuss von NaCl) ohne solche Annahme einfach berechnet werden.

Es wurde mathematisch bewiesen, dass die Ionenreaktion sich in Gegenwart vom überschüssigen Neutralsalz äusserst einfach gestaltet.

Durch Einführung einiger Annahmen über die Ferroionwirkung wurde eine Geschwindigkeitsgleichung formuliert, welche die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen wechselnden Mengen von Ferri-, Ferro- und Jodsatz wiedergeben soll.

Die zur experimentellen Prüfung geeigneten mathematischen Eigenschaften dieser Geschwindigkeitsgleichung wurden untersucht und mit zahlreichen Versuchsergebnissen auf ihre Richtigkeit vollständig geprüft.

Es wurde auch aufgewiesen, dass die Gleichung den zeitlichen Verlauf von unter verschiedenen Versuchsbedingungen sich vollziehenden Reaktionen vollständig wiedergeben kann.

Schliesslich wurde die Reaktion des Trijodids mit Ferrisalz untersucht und in erster Annäherung gefunden, dass die Wirksamkeit des Trijodids ungefähr ein Zehntel der des Jodids ist.

Es ist eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine ständige Unterstützung, und auch Herrn Prof. Dr. M. Sono für seine wertvollen Ratschläge und seine freundliche Durchsicht des mathematischen Teils an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

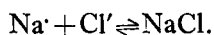
Es sei hier bemerkt, dass mir zur Ausführung dieser Arbeit die Benutzung des Regierungszuschusses zur Beförderung der Naturwissenschaft gestattet wurde.

ANHANG.

Es wurde S. 249 bemerkt, dass die tatsächliche elektrolytische Verschiedenheit des Cl' und J' keine gründliche Veränderung der theoretischen Folgerungen verlangen würde, welche unter der Annahme der

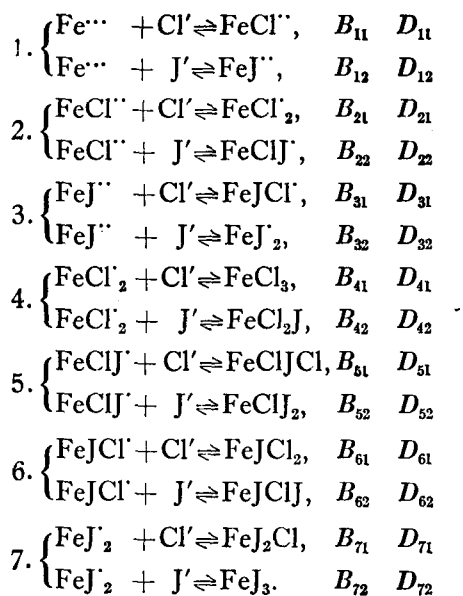
vollständigen Gleichheit der Eigenschaft erhalten wurden. Ich beabsichtige hier, die Geschwindigkeitsgleichung in grossem Überschuss von NaCl unter Berücksichtigung des elektrolytisch verschiedenen Verhaltens der beiden Ionen abzuleiten.

In einer Lösung von NaCl stellt sich das Gleichgewicht ein:



Setzt man zu dieser Lösung eine Menge von NaJ zu, so wird das Gleichgewicht verschoben. In diesem Falle kann man ohne Schwierigkeit beweisen, dass die Konzentration des freien J' der gesamten Jodidmenge proportional und gegen die Konzentration des freien Cl' vernachlässigbar ist, vorausgesetzt dass Chlorid gegenüber Jodid in grossem Überschuss vorhanden ist.

Setzt man noch zur gemischten Lösung eine kleine Menge von FeCl₃ zu, so stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



Hier sind FeClJ' und FeCl'; FeJCl₂, FeJClJCl und FeCl₂J; FeClJ₂, FeJClJ und FeJ₂Cl unter sich als verschieden behandelt. Dies hat aber Bedeutung nur, sofern als es sich um die Entstehungsweise handelt. Nachdem sie einmal entstanden sind, so gibt es unter ihnen keinen Unterschied.

Die Gleichungen 6 können sonach fortgelassen werden.

Die Dissoziation erster Stufe einer Ionengruppe von allgemeinem Typus $\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ kann in dreierlei Arten erfolgen, da sie je eins ihrer drei Anionen absenden kann. Ihre Dissoziationsgeschwindigkeit kann man also durch

$$(D_1 + D_2 + D_3)[\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3]$$

angeben, wobei D_1 usw. die Geschwindigkeitskonstanten von drei Dissoziationsarten und $[\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3]$ die Konzentration der betreffenden Ionengruppe bezeichnet. Andererseits gibt es drei unmittelbare Bildungsweisen von $\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3$: $\text{FeX}_2\text{X}_3 + \text{X}_1$, $\text{FeX}_3\text{X}_1 + \text{X}_2$ und $\text{FeX}_1\text{X}_2 + \text{X}_3$, also ist die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3$

$$B_1[\text{FeX}_2\text{X}_3][\text{X}_1] + B_2[\text{FeX}_3\text{X}_1][\text{X}_2] + B_3[\text{FeX}_1\text{X}_2][\text{X}_3],$$

wobei B_1 usw. die Geschwindigkeitskonstanten bezeichnen. Man erhält deshalb als die Gleichgewichtskonzentration von $\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3$

$$[\text{FeX}_1\text{X}_2\text{X}_3] = \frac{1}{D_1 + D_2 + D_3} (B_1[\text{FeX}_2\text{X}_3][\text{X}_1] + B_2[\text{FeX}_3\text{X}_1][\text{X}_2] + B_3[\text{FeX}_1\text{X}_2][\text{X}_3]).$$

Oben sind die Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeitskonstanten neben den entsprechenden Reaktionsgleichungen gegeben. Mit Hilfe des eben Gesagten erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen aller Ionengruppen:

$$[\text{FeCl}'] = \frac{B_{11}}{D_{11}}[\text{Fe}^{\cdots}][\text{Cl}'] = K_{11}am,$$

$$[\text{FeJ}'] = \frac{B_{12}}{D_{12}}[\text{Fe}^{\cdots}][\text{J}'] = K_{12}an,$$

$$[\text{FeCl}'_2] = \frac{B_{21}}{2D_{21}}[\text{FeCl}'][\text{Cl}'] = K_{21}K_{11}am^2,$$

$$[\text{FeClJ}] = \frac{B_{22}}{D_{22} + D_{31}}[\text{FeCl}'][\text{J}'] + \frac{B_{31}}{D_{22} + D_{31}}[\text{FeJ}'][\text{Cl}'] = [K_{22}K_{11} + K_{31}K_{12}]amn,$$

$$[\text{FeJ}'_2] = \frac{B_{32}}{2D_{32}}[\text{FeJ}'][\text{J}'] = K_{32}K_{12}an^2,$$

$$[\text{FeCl}'_3] = \frac{B_{41}}{3D_{41}}[\text{FeCl}'_2][\text{Cl}'] = K_{41}K_{21}K_{11}am^3,$$

$$\begin{aligned}
 [\text{FeCl}_2] &= \frac{B_{42}}{D_{42} + 2D_{51}} [\text{FeCl}'] [\text{J}'] + \frac{B_{51}}{D_{42} + 2D_{51}} [\text{FeClJ}'] [\text{Cl}'] \\
 &= [K_{42}K_{21}K_{11} + K_{51}K_{22}K_{11} + K_{51}K_{31}K_{12}] am^2n, \\
 [\text{FeClJ}_2] &= \frac{B_{52}}{2D_{52} + D_{71}} [\text{FeCl}'] [\text{J}'] + \frac{B_{71}}{2D_{52} + D_{71}} [\text{FeJ}_2'] [\text{Cl}'] \\
 &= [K_{52}K_{22}K_{11} + K_{52}K_{21}K_{12} + K_{71}K_{32}K_{12}] amn^2, \\
 [\text{FeJ}_3] &= \frac{B_{72}}{3D_{72}} [\text{FeJ}_2'] [\text{J}'] = K_{72}K_{32}K_{12}am^3,
 \end{aligned}$$

wobei $a = [\text{Fe}^{3+}]$, $m = [\text{Cl}']$, $n = [\text{J}']$ und $K_{11} = \frac{B_{11}}{D_{11}}$ usw.

Beiläufig sei hier betont; ersetzt man J' durch eine äquivalente Menge von Cl' , so wird

$$\begin{aligned}
 B_{11} = B_{12}, \quad D_{11} = D_{12}, \quad B_{21} = B_{22} = B_{31} = B_{32}, \quad D_{21} = D_{22} = D_{31} = D_{32} \\
 B_{41} = B_{42} = B_{51} = B_{52} = B_{71} = B_{72}, \quad D_{41} = D_{42} = D_{51} = D_{52} = D_{71} = D_{72},
 \end{aligned}$$

und man erhält folglich

$[\text{FeCl}'] = K_{11}(m+n)a$, $[\text{FeCl}_2] = K_{11}K_{21}(m+n)^2a$ und $[\text{FeCl}_3] = K_{11}K_{21}K_{41}(m+n)^3a$; ganz dieselben Ergebnisse können natürlich unmittelbar einfacher berechnet werden.

Es ist klar, dass die vor dem Zusatz von FeCl_3 beherrschte Konzentration des freien Cl' nach dem Zusatz noch unverändert bleiben muss, da das Chlorsalz im Überschuss vorhanden ist. Also kann man in den obigen Ausdrücken der Konzentration m als konstant ansehen. Es kann aber noch bewiesen werden, dass auch n von dem Zusatz des Ferrisalzes unabhängig sein kann.

Da NaCl stark dissoziieren kann, so muss die freie Cl' -Menge auch im Überschuss vorhanden sein. Also kann die mit Fe^{3+} gebundene Cl' -Menge gegen die freie vernachlässigt werden, d. h.

$$\frac{[\text{FeCl}']}{m}, \quad \frac{2[\text{FeCl}_2]}{m} \quad \text{und} \quad \frac{3[\text{FeCl}_3]}{m}$$

müssen verschwindend klein sein. Betrachten wir nun die Grössenordnung von $\frac{[\text{FeJ}']}{n}$. Falls man K_{12} mit K_{11} in gleicher Grössenordnung zu stehen annimmt, so kann man $\frac{[\text{FeJ}']}{n}$ auch als eben so verschwindend klein wie $\frac{[\text{FeCl}']}{m}$ ansehen. Da aber das elektrolytische Verhalten des Cl' von dem des J' nicht weit entfernt ist, so darf man

diese Annahme als richtig betrachten und ferner annehmen, dass K_{21} , K_{22} , K_{31} unter sich und K_{41} , K_{42} , K_{51} unter sich nicht sehr verschieden seien. Unter dieser Annahme ersieht man gleich, dass

$$\frac{[\text{FeClJ}]}{n} \quad \text{und} \quad \frac{[\text{FeCl}_2\text{J}]}{n}$$

eben so verschwindend klein wie $\frac{[\text{FeCl}_2]}{m}$ bzw. $\frac{[\text{FeCl}_3]}{m}$ sind. Die in anderen Ionengruppen enthaltene J'-Menge kommt hierbei nicht in Betracht, da sie gegenüber der in den erwähnten Ionengruppen enthaltenen vernachlässigbar ist. Also kann man sagen, dass die mit Fe^{\dots} gebundene J'-Menge gegenüber der freien vernachlässigt werden kann, gerade so wie es bei der mit Fe^{\dots} gebundenen Cl'-Menge gegenüber der freien der Fall ist. Man kann deshalb n in den obigen Ausdrücken als eine von der gesamten Jodidmenge allein abhängige allerdings derselben proportionale Grösse ansehen.

Wie ersichtlich sind die Konzentrationen J-Atom enthaltender Ionengruppen gegenüber denen solches nicht enthaltender verschwindend klein, also wird der Gleichgewichtszustand des FeCl_3 im Überschuss des NaCl durch Zusatz einer kleinen Menge von NaJ nicht beträchtlich beeinflusst. Die Konzentration des freien Fe^{\dots} a ist deshalb von dem Vorhandensein einer kleinen Jodidmenge als unabhängig anzusehen. a ist, wie schon oben erwiesen, in Gegenwart überschüssigen NaCl der gesamten Ferrisalzmenge proportional. Wir sind daher imstande, die gesuchte Geschwindigkeitsgleichung ohne weiteres zu schreiben :

$$v = [\{k_1 K_{12} + k_2 (K_{22} K_{11} + K_{31} K_{12}) m + k_3 (K_{42} K_{21} K_{11} + K_{51} K_{22} K_{11} + K_{51} K_{31} K_{12}) m^2\} n + \{k_4 K_{32} K_{12} + k_5 (K_{52} K_{22} K_{11} + K_{52} K_{21} K_{12} + K_{71} K_{32} K_{12})\} n^2 + k_6 K_{72} K_{32} K_{12} n^3] a,$$

wobei k_1 usw. die Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Ionengruppen bezeichnen. Durch weitere Vereinfachung gewinnt man

$$v = (k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3) b,$$

wobei a und b die Konzentrationen von NaJ bzw. FeCl_3 und k_1 usw. von a und b unabhängige Konstanten bezeichnen.

Die erhaltene Geschwindigkeitsgleichung hat offenbar dieselbe Form wie die oben auf S. 244 erhaltene, also führt die Annahme in

Bezug auf das elektrolytische Verhalten des Cl' und J' keine wesentliche Veränderung der Geschwindigkeitsgleichung herbei.

Eine ähnliche Erwägung lehrt uns noch folgendes :

NaJ , welches bei theoretischen Überlegungen benutzt worden ist, kann man im praktischen Falle durch KJ ersetzen, da die anzuwendende Menge sehr klein und K' von Na' elektrolytisch nicht sehr verschieden ist. Es sei hier noch zu betonen, dass die Reaktionsordnung des Ferrisalzes auch in hinreichendem Überschuss von anderen Salze als $NaCl$, etwa z. B. von Am_2SO_4 richtig erhalten werden kann. Hier kommt es nur darauf an, dass das Salz gegen Ferrisalz in Überschuss vorhanden ist, und dass das im Ferrisalz enthaltene Anion, z. B. Cl' im $FeCl_3$ keinen beträchtlichen Einfluss auf die Gleichgewichte ausübt.