

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. *Annali di chimica e di farmacologia*. Nr. 4. 1886. Milano.  
 148. *Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba* (República Argentina) Tomo VIII Entrega 3ª y 4ª. Buenos-Aires.  
 1871. Cleve, P. T. Carl Wilhelm Scheele ett minnesblad på hundrade årsdagen af hans död. Köping (1886).  
 1872. Gibbs, Wolcott. *Researches on the complex inorganic acids*.

Der Vorsitzende begrüsst schliesslich die ordentlichen Mitglieder der Gesellschaft, Hrn. Dr. Peter Claësson aus Lund in Schweden und Hrn. Eduard Thomas aus London, welche der Sitzung beiwohnen.

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar vom Verfasser.)

1. Wird zu wässeriger schwefliger Säure Jodsäurelösung im Ueberschuss gesetzt, so findet bekanntlich Abscheidung von Jod statt. Die Reaction erfolgt sofort, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; nimmt man dieselben aber verdünnt, so tritt die frappante Erscheinung auf, dass die mit etwas Stärke versetzte Mischung sich anfangs vollständig klar erhält und erst nach Verfluss einer gewissen Zeit, welche einige Secunden bis Minuten betragen kann, plötzlich tief bläut. Unter Anwendung gleicher Mengen der beiden Lösungen und Innehaltung der nämlichen Temperatur ist die Zeitdauer von dem Momente des Mischens bis zum Eintritt der Blaufärbung vollständig constant, und es kann dieselbe leicht mittelst der Uhr bestimmt werden.

Wie vorläufige Versuche ergaben, hängt der Zeitpunkt des Beginnes der Jodabscheidung von folgenden Umständen ab:

1. Von dem gegenseitigen Gewichtsverhältnisse der zwei Substanzen. Bei Gleichhaltung der Wassermenge tritt die Bläuung um so rascher ein, je mehr man die Quantität der Jodsäure gegenüber der schwefligen Säure vergrössert.

2. Bei gleichbleibenden Verhältnissen zwischen Jodsäure und schwefliger Säure von der Wassermenge, bezw. der Concentration der Mischung. Je kleiner die letztere ist, desto mehr verlangsamt sich der Eintritt der Reaction.

3. Von der Temperatur, deren Steigerung den Vorgang beschleunigt.

In Anbetracht der Sicherheit, mit welcher der zeitliche Verlauf der Reaction bestimmt werden kann, sowie der leichten Verfolgbarkeit der sie variirenden Einflüsse erschien dieselbe zum Studium der chemischen Massenwirkung geeignet, und ich habe daher deren nähere Untersuchung in Arbeit genommen.

### Prüfung der Reaction zwischen $\text{HJO}_3$ und $\text{SO}_2$ .

2. Was zunächst die zwischen den beiden Substanzen vor sich gehende Reaction betrifft, welche wie es scheint, bis jetzt noch wenig untersucht worden ist<sup>1)</sup>, so kann deren Endresultat je nach dem Mengenverhältnisse verschieden sein. Versetzt man wässerige schweflige Säure mit wenig Jodsäurelösung, so bleibt die Mischung stets klar und enthält dann Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure; bei Anwendung von mehr Jodsäure tritt dagegen Abscheidung von Jod ein. Zur Feststellung der betreffenden Molekularverhältnisse sind folgende Titrirversuche vorgenommen worden, zu welchen Flüssigkeiten von solcher Concentration dienten, dass keine Verzögerung des Processes eintrat.

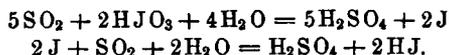
a) Zu 200 ccm schwefliger Säure, in welchen zufolge Titrirung mit Jod 0.1328 g  $\text{SO}_2$  vorhanden waren, wurde Jodsäurelösung, im Liter 2.011 g  $\text{HJO}_3$  enthaltend, solange gegeben, bis die mit Stärke versetzte Flüssigkeit endlich dauernde Blaufärbung zeigte. Der Verbrauch betrug: 1) 60.1, 2) 60.6 ccm.

b) Bei Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von 500 ccm Wasser zur schwefligen Säure waren: 1) 60.5, 2) 60.2 ccm Jodsäurelösung erforderlich. Die Verdünnung hat also keinen Einfluss.

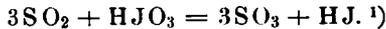
Das Mittel der verbrauchten Jodsäurelösung beträgt 60.35 ccm, und hiernach kommen auf:

	0.1328 g $\text{SO}_2$	0.1214 g $\text{HJO}_3$
oder auf:	1 Mol. $\text{SO}_2$ (63.9)	0.333 Mol. $\text{HJO}_3$ (175.42)
» »	3 » $\text{SO}_2$	0.999 = 1 Mol. $\text{HJO}_3$ .

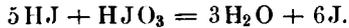
<sup>1)</sup> In der Litteratur liess sich nur die von Gay-Lussac herstammende und von Kämmerer (Erdm. Journ. f. pract. Chem. Bd. 83, S. 72 — 1861) bestätigte Angabe auffinden, dass wenn man in wässerige Jodsäurelösung schwefligsaures Gas leitet, Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Jod eintritt, welch' letzteres bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure in Jodwasserstoff übergeht. In den Lehrbüchern findet man hierfür die Gleichungen:



Bei der ohne Freiwerden von Jod vor sich gehenden Zersetzung wirken demnach 3 Mol.  $\text{SO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{HJO}_3$ , und man hat:



Sowie man dagegen mehr als 1 Mol.  $\text{HJO}_3$  auf 3 Mol.  $\text{SO}_2$  anwendet, tritt Jodabscheidung ein, und zwar wird diese erfolgen durch Einwirkung der entstandenen Jodwasserstoffsäure auf die überschüssige Jodsäure nach der bekannten Gleichung:



**3. Vorgänge in verdünnten Flüssigkeiten.** Die erwähnte Erscheinung des anfänglichen Klarbleibens und sodann plötzlichen Färbens der Mischungen zeigt sich, wenn in denselben auf 3 Mol.  $\text{SO}_2$  mehr als 1 Mol.  $\text{HJO}_3$  vorkommt, und ferner die Verdünnung derartig ist, dass die Menge der angewandten  $\text{SO}_2$  in 1 Lit. Mischung etwa 0.12 bis 0.35 g beträgt. Es entsteht nun die Frage, was vor sich geht, wenn die Flüssigkeit noch in dem Zustande vollständiger Klarheit befindlich ist? Dass die beiden Körper nicht erst eine Zeit lang unthätig zusammenbleiben und dann mit einem Male unter Jodabscheidung aufeinander reagiren, geht aus der Thatsache hervor, dass schon bald nach stattgefundenem Mischen sich erhebliche Mengen von Jodwasserstoff in der noch farblosen Flüssigkeit nachweisen lassen. Versetzt man dieselbe mit Ammoniak im Ueberschuss und sodann mit Silbernitrat, so entsteht eine starke Trübung von Jodsilber, während das gleichzeitig gebildete jodsaure und schweflige Silber in dem Ammoniak gelöst bleiben. Ferner ist mittelst Chlorbaryum eine Vermehrung des Gehaltes an Schwefelsäure erkennbar. Es beginnen also sofort Reactionen, und zwar ist für dieselben folgender Verlauf denkbar:

Bei ursprünglichem Vorhandensein von  $3\text{SO}_2 + n\text{HJO}_3$  tritt zunächst die Zersetzung:



ein und sodann der Vorgang:



Das hierdurch gebildete Jod kann aber nicht erscheinen, wenn in der Flüssigkeit noch freie schweflige Säure enthalten ist, indem so gleich der Process:



stattfindet. Diese drei Reactionen werden sich so lange wiederholen, bis durch I und III die schweflige Säure vollständig oxydirt ist,

<sup>1)</sup> Der Einfachheit wegen setze ich in den Gleichungen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  statt  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

worauf schliesslich Zersetzung II überwiegt und freies Jod auftritt. Das Erscheinen der Blaufärbung in der mit Stärke versetzten Flüssigkeit wird also den Zeitpunkt anzeigen, bei welchem die schweflige Säure gerade verschwindet. Ist dies geschehen, so kann die Reaction II noch weiter gehen, was auch bei stark verdünnten Lösungen durch ein allmähiges Tieferwerden der Bläuung sich bemerkbar macht, und bei endlichem Stillstand der Vorgänge ist die Jodwasserstoffsäure ebenfalls verschwunden; man hat dann in der Flüssigkeit bloß noch freies Jod nebst der überschüssigen Jodsäure und entstandenen Schwefelsäure.

Welche von den genannten Umsetzungen den langsamen Verlauf der ganzen Reaction bedingt, dürfte schwer mit völliger Bestimmtheit zu entscheiden sein. Was zunächst die Prozesse II und III betrifft, so ist von diesen bekannt, dass sie auch bei grossen Verdünnungen sofort eintreten. Dennoch habe ich es für nöthig gehalten, zu untersuchen, ob nicht bei Gegenwart sehr erheblicher Wassermengen sich eine Verzögerung derselben bemerklich macht. Zu diesem Behufe wurden folgende Versuche angestellt:

a) Zur Prüfung der Geschwindigkeit des Vorganges:



versetzte man verdünnte Jod-Jodkaliumlösung, welche durch Zusatz von Stärke blau gefärbt worden war, in einem weiten Gefässe plötzlich mit soviel verdünnter schwefliger Säure, dass etwas mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_2$  auf 2 At. Jod kamen und also Entfärbung der Flüssigkeit eintreten musste. Bei Herstellung der drei folgenden Mischungen zeigte sich, dass jedesmal im Momente des Zusammengiessens das freie Jod augenblicklich verschwand.

Mischung	1	2	3
$\text{SO}_2$ . . . . .	0.01168 g	0.01168 g	0.00584 g
J . . . . .	0.04457 »	0.04457 »	0.02229 »
Wasser . . . . .	535 »	1035 »	2023 »
Theile Wasser auf 1 Theil $\text{SO}_2$	} 45800	88600	346200

Bei den Beobachtungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure waren in den hergestellten Mischungen etwa 2800—8400 Th. Wasser auf 1 Th.  $\text{SO}_2$  zugegen, in den obigen drei Fällen hatten also sehr viel grössere Verdünnungen Anwendung gefunden.

b) Um zu untersuchen, ob die Reaction:



in stark verdünnten Flüssigkeiten eine Verzögerung erleidet, wurden titrirte Lösungen von Jodkalium (mit Schwefelsäure versetzt) und Jodsäure in Verhältnissen, welche der obigen Gleichung entsprechen, abgemessen, mit verschiedenen Wassermengen nebst Stärkelösung verdünnt und nach Ertheilung der Temperatur 20° zusammen gegossen. Die hergestellten Mischungen enthielten:

Mischung	1	2	3
HJ O <sub>3</sub> . . . . .	0.02008 g	0.02008 g	0.00401 g
HJ . . . . .	0.07299 »	0.07299 »	0.01460 »
Wasser . . . . .	411 »	1040 »	1024 »
Theile Wasser auf 1 Theil HJ O <sub>3</sub>	} 20480	51800	255000

Die Mischungen 1 und 2 färbten sich momentan blau, dagegen blieb Mischung 3 anfangs klar und erst nach Verfluss von etwa 19 Secunden begann Bläuung, die nach und nach stärker wurde. — Die Flüssigkeiten, welche bei den Zeitbestimmungen des Processes zwischen Jodsäure und schwefliger Säure in Anwendung kamen, enthielten auf 1 Th. HJ O<sub>3</sub> 600—5100 Th. Wasser, waren also bedeutend concentrirter als die obigen.

Da nach den beiden vorstehenden Versuchsreihen die Reactionen II und III, namentlich die letztere, auch in sehr verdünnten Flüssigkeiten rasch eintreten, so folgt daraus, dass die Ursache der verzögerten Jodabscheidung, welche sich beim Zusammenbringen von Jodsäure mit schwefliger Säure zeigt, wohl in dem primären Vorgang:



liegen muss, dessen Geschwindigkeit für sich allein nicht bestimmbar ist. Geht derselbe langsam vor sich, so ist es nach der obigen Beobachtung b. 3 ferner möglich, dass in Folge der nach und nach entstehenden sehr kleinen Mengen Jodwasserstoffsäure auch eine Verzögerung der Reaction II stattfindet. Es würde also die Reduction der Jodsäure durch die schweflige Säure sowie vielleicht in zweiter Linie durch die Jodwasserstoffsäure derjenige Vorgang sein, welcher eine messbare Zeit in Anspruch nimmt.

4. Wie oben erwähnt, ist in der noch farblosen Mischung von Jodsäure und schwefliger Säure das Vorhandensein entstandener Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure erkennbar; es lässt sich aber weiter nachweisen, dass die Mengen dieser beiden Körper beim Stehen der Flüssigkeit fortwährend zunehmen. Giesst man schweflige Säure und

Jodsäurelösung von solchen Concentrationen zusammen, dass z. B. 721.5 ccm der Mischung 0.1265 g SO<sub>2</sub> und 0.2431 g HJO<sub>3</sub> enthalten, so bleibt bei der Temperatur 20° die Flüssigkeit 70 Secunden lang klar. Wird während dieser Zeit Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt, so erfolgt Stillstand der Reactionen, indem schwefligsaures und jodsaures Ammonium nicht aufeinander einwirken, und man kann nachher, wie bereits § 3 bemerkt, mittelst Silbernitrat die vorhandene Jodwasserstoffsäure für sich allein ausfällen. Indem man jene Mischung 3 mal herstellte, wurde dieselbe im ersten Falle nach Ablauf von 20, im zweiten nach 40 und im dritten nach 60 Secunden auf die obige Weise behandelt, und die Menge des erhaltenen Jodsilbers bestimmt. Die angewandte Quantität SO<sub>2</sub> = 0.1265 g musste bei vollständiger Vollendung der Reaction  $3\text{SO}_2 + \text{HJO}_3 = 3\text{SO}_3 + \text{HJ}$  0.1158 g Jodsäure zerlegen, und im Ganzen die Bildung von 0.0842 g Jodwasserstoff veranlassen. Die drei Versuche gaben folgende Resultate:

Fällung nach:	20 Sec.	40 Sec.	60 Sec.
Erhaltenes Jodsilber . . . . .	0.0264 g	0.0654 g	0.1145 g
Entsprechend Jodwasserstoff . .	0.0144 »	0.0356 »	0.0624 »
Procente der ganzen entstehbaren Menge HJ (0.0842) bezw. Procente oxydirter SO <sub>2</sub>	17.1	42.3	74.1

Es findet also eine rasche Zunahme der Jodwasserstoffsäure und zwar, wie es scheint, in beschleunigtem Maasse statt.

Eine weitere Ausdehnung der obigen Versuche hätte zur Kenntniss des mit der Zeit fortschreitenden Ganges der Zersetzung geführt, allein es liess sich dieselbe aus mehrfachen Gründen nicht ermöglichen und zwar weil: 1) in Folge der geringen Concentration der Flüssigkeiten die erhaltenen Jodsilbermengen namentlich im Anfange des Processes sehr klein und daher nicht hinreichend genau bestimmbar sind, 2) bei dem verhältnissmässig raschen Verlauf der Reaction die verschiedenen Zeitmomente der Unterbrechung sich nicht ganz sicher fassen lassen, und 3) das Erzeugen einer längeren Dauer des Processes mittelst Anwendung grosser Verdünnungen leicht Fehler in Folge theilweiser Oxydation der schwefligen Säure durch die Luft hervorrufen kann. — In Folge dieser Umstände habe ich mich auf die Festhaltung eines einzigen Zeitpunktes beschränken müssen, nämlich wie früher bemerkt desjenigen, bei welchem in einer gegebenen Mischung von schwefliger Säure und Jodsäure die erstere gerade vollständig

verschwunden ist; es liess sich daher nur die **Abhängigkeit** der ganzen Reaktionsdauer von einem ursprünglich angewandten Mengenverhältniss der Körper ermitteln. Hierdurch unterscheidet sich die vorliegende Arbeit von den zahlreichen Untersuchungen über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, welche bis dahin von Berthelot und Péan de Saint Gilles, Ostwald, van't Hoff, Hood, Urech, Reicher u. A. ausgeführt worden sind und bei denen stets die mit der Zeit zunehmende Grösse der Umwandlung anfänglich gegebener Substanzmengen verfolgt wurde.

#### Ausführung der Zeitbestimmungsversuche.

**5.** Die Genauigkeit, mit welcher die Zeitdauer der Reaction sich bestimmen lässt, machte es erforderlich, auf alle in Betracht kommenden Operationen, wie namentlich die exacte Herstellung der Mischungsverhältnisse, möglichste Sorgfalt zu legen. Hierüber ist Folgendes zu bemerken:

##### Angewandte Materialien.

a) Jodsäure. Die von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogene Substanz erwies sich als vollkommen salpetersäurefrei und hinterliess beim Erhitzen im Porzellantiegel blos 0.03--0.05 pCt. Rückstand. Ein besonderes Augenmerk war auf den Gehalt der entwässerten Präparate an Jodsäureanhydrid zu richten, indem es sich gezeigt hatte, dass, wenn dieselben im gepulverten Zustande unter dem Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt werden, bereits theilweise Bildung dieser Verbindung eintreten kann, sowie dass Erwärmen im Dampftrockenschrank ganz vermieden werden muss. Zur Prüfung des angewandten Materials dienten: 1) Titrirungen nach der von Hrn. Rammelsberg<sup>1)</sup> angegebenen jodometrischen Methode, 2) nach folgendem Verfahren ausgeführte Analysen: In eine Glasröhre von ungefähr 200 mm Länge und 5 mm Weite, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, wird zunächst die Probe Jodsäure und sodann eine mindestens 80 mm lange Schicht schwammförmigen Silbers, wie man es durch Erhitzen von Silberoxyd erhält, eingewogen. Indem man nun zuerst die Metallschicht mittelst eines Bunsen'schen Brenners stark erhitzt und hierauf die Jodsäure bis zur Zersetzung vorsichtig erwärmt, tritt das freigeordnete Jod vollständig mit dem zunächst gelegenen Silber in Verbindung. Um kleine Mengen von Wasser, welche nach der Zersetzung noch in der Röhre befindlich sein können, zu entfernen, wird dieselbe mit einer Luftpumpe verbunden, erwärmt und einige Male trockne Luft eingelassen. Aus der Gewichtszunahme des Silbers ergibt sich

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 135, S. 493 (1868).

die Quantität  $HJO_3$ . Mittelst dieser Methode, welche sich rasch ausführen lässt, sind nachstehende Versuche angestellt worden:

	1		2
	Lufttrockene Substanz		Substanz 1 Tag unter dem Exsiccator
	I	II	
Gewicht der Röhre . . . . .	10.4412 g	10.4460 g	9.4232 g
Mit Jodsäure . . . . .	10.8792 »	10.8736 »	9.8917 »
Mit Silber . . . . .	13.0989 »	13.0390 »	12.3979 »
Nach dem Erhitzen . . . . .	12.9751 »	12.9175 »	12.2672 »
Jodsäure angewandt . . . . .	0.4380 g	0.4276 g	0.4685 g
$HJO_3$ gefunden . . . . .	0.4356 »	0.4243 »	0.4683 »
	= 99.45 pCt.	= 99.24 pCt.	= 99.97 pCt.

	3		4	5
	Substanz 3 Tage unter dem Exsiccator		Substanz 4 Wochen unter dem Exsiccator	Substanz im Dampf- trocken- schrank er- wärmt
	I	II		
Gewicht der Röhre . . . . .	10.9540 g	12.0625 g	12.3313 g	12.1613 g
Mit Jodsäure . . . . .	11.2759 »	12.5347 »	12.7159 »	12.7471 »
Mit Silber . . . . .	14.1459 »	15.4352 »	15.3743 »	15.6744 »
Nach dem Erhitzen . . . . .	14.0563 »	15.3065 g	15.2711 »	15.5697 »
Jodsäure angewandt . . . . .	0.3219 g	0.4722 g	0.3846 g	0.5858 g
$HJO_3$ gefunden . . . . .	0.3220 »	0.4762 »	0.3901 »	0.6669 »
	= 100.04 pCt. = 100.84 pCt.		= 101.43 pCt.	= 113.85 pCt.
Bestimmungen durch Titration	100.40 pCt.		102.26 pCt. 103.96 »	

Die Präparate 4 und 5 mussten, da sie ein zu hohes Resultat gaben, bereits Jodsäureanhydrid enthalten. In der Folge wurde stets Substanz benutzt, welche 1—2 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte.

Die zu den Versuchen hergestellten Jodsäurelösungen enthielten 1—6 g im Liter.

b) Schweflige Säure. Concentrirte Säure wurde mit soviel Wasser verdünnt, dass der Gehalt in 100 ccm 0.05—0.08 g  $\text{SO}_2$  betrug. Zur Aufbewahrung diente eine 10 Liter haltende Flasche, welche auf hohem Stativ befindlich, durch einen Heber mit einer tiefer stehenden Hahnpipette communicirte, und zwar mittelst eines oberhalb des Abflusshahnes der letztern angebrachten seitlichen Röhre, die ebenfalls mit Hahn versehen war. Die Pipette liess innerhalb zwei Marken bei der Temperatur  $20^\circ$  200,12 ccm ausfliessen. Um die schweflige Säure vor Oxydation zu schützen, ging durch den auf dem Halse der Vorrathsflasche befindlichen Kautschukstopfen nach einer Röhre, die zu zwei mit Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge gefüllten Woulfe'schen Flaschen führte, durch welche die Luft streichen musste. Durch eine dritte Oeffnung des Stopfens tauchte ein Thermometer in die schweflige Säure. Die Gehaltsbestimmung geschah unter Anwendung von Jodlösungen mit 2—8 mg Jod im Liter. Da es sich herausstellte, dass deren Titer sogar in dem Zeitraume von 24 Stunden abnahm, so wurde die Lösung jeden Tag neu bereitet. Zu den Titirungen dienten 90 cm lange Büretten, welche in zehntel Cubikcentimeter getheilt waren und hundertstel mittelst eines Fernrohres ablesen liessen. Zur Füllung derselben war über dem Abflusshahne eine seitliche, ebenfalls mit Hahn versehene Röhre angeschmolzen, deren Verlängerung in die Flasche mit Jodlösung tauchte; die letztere wurde durch eine am oberen Ende der Bürette angebrachte lange Kautschukröhre aufgesogen.

Das zur Verdünnung der Reactionsflüssigkeiten dienende Wasser war in einer ganz gleich wie für die schweflige Säure eingerichteten Flasche enthalten, welche mit zwei Pipetten in Verbindung stand.

Sämmtliche Messgeräthschaften wurden vor Beginn der Untersuchung sorgfältig calibrirt, und zu denselben Correctionstabellen berechnet, welche den Inhalt bei verschiedenen Temperaturen angaben.

6. Die Bestimmungen der Reactionsdauer einer verlangten Mischung von schwefliger Säure und Jodsäure bei der für alle Versuche innegehaltenen Temperatur  $20^\circ$  sind in folgender Weise ausgeführt worden: Nachdem man sämmtliche Flüssigkeiten sowie die Zimmerluft nahezu auf jene Temperatur gebracht hatte, wurde zunächst der Gehalt der schwefligen Säure durch mehrfache Titirung ermittelt, sodann die Menge Jodsäurelösung und Wasser berechnet, welche anzuwenden waren, und diese Flüssigkeiten abgemessen bezw. abgewogen. Das betreffende Volum schwefliger Säure liess man in ein weites Becherglas fliessen, die Jodsäurelösung in ein engeres, dessen innere Wandung mit einer dünnen Schicht Paraffin<sup>1)</sup> überzogen worden war,

<sup>1)</sup> Das Paraffin ist zuerst von Scheibler zur Vermeidung des Anhaftens wässriger Flüssigkeiten in Büretten vorgeschlagen worden. Siehe Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Königsberg i. Pr. im Jahre 1860. S. 44.

welche nachher ein vollständiges Ausgiessen ohne Hängenbleiben von Tropfen ermöglichte. Die zuzufügende Wassermenge, von welcher ein Theil (10 ccm) durch verdünnte Stärkelösung ersetzt wurde, vertheilte man in die beiden Gläser, so dass dieselben ungefähr gleiche Volume Flüssigkeit enthielten; die Stärke befand sich stets bei der schwefligen Säure, da dieselbe leicht Anhaften der Flüssigkeit an der Paraffinschicht des anderen Gefäßes bewirkt. Sodann senkte man in jedes Glas ein Thermometer, und nachdem die Temperaturen genau auf 20° gebracht worden waren, was sich rasch durch Erwärmen mittelst der Hände oder einer kleinen Gasflamme bewerkstelligen liess, wurde plötzlich mit der rechten Hand die Jodsäurelösung in die schweflige Säure gegossen und mit der linken in demselben Momente durch Drücken an einem elektrischen Taster die Zeit markirt. Die zweite Zeitbestimmung geschah beim Eintritt der Blaufärbung. — Unter der Voraussetzung, dass der Titer der schwefligen Säure sich einige Stunden unverändert erhalte, wurde sodann die nämliche Mischung aufs Neue bereitet und der Versuch mehrmals wiederholt. Das Volum der hergestellten Mischungen schwankte gewöhnlich zwischen 400 und 700 ccm.

Zu den Zeitmessungen benutzte ich eine mit elektrischem Federcontact versehene Secundenpendeluhr von F. L. Löbner in Berlin, welche mit einem elektrischen Chronographen in Verbindung stand. Der letztere, nach Art eines Morse'schen Telegraphenapparates eingerichtet, stammte aus der Werkstatt von R. Fuess in Berlin<sup>1)</sup>; seine Regulirung war so gestellt, dass die Secundenpunkte auf dem Papierstreifen eine Länge von ca. 10 mm hatten und demnach Hundertstel Secunden abgelesen werden konnten. Zur sicheren Auffindung der letzteren diente eine verschiebbare Maassstabvorrichtung, die ich Hrn. G. Hansemann hierselbst verdanke. Von dem Chronographen ging eine Drahtleitung zu dem oben erwähnten elektrischen Taster.

7. Was die Fehlerquellen betrifft, welche bei den Versuchen auftreten können, so sind diese folgende:

1) Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der Mischung. Diese wird in erster Linie verursacht durch den Fehler bei der Titrirung der schwefligen Säure, welcher sich auf die Berechnung der Mengen Jodsäurelösung und Wasser fortpflanzt; in zweiter durch die sonstigen Wägungs- und Messungsfehler.

2) Verminderung des Gehaltes der schwefligen Säure durch Oxydation. Eine solche ist namentlich zu befürchten bei dem plötzlichen

<sup>1)</sup> Die Beschreibung des Fuess'schen Chronographen findet sich in dem »Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879«. S. 35.

Eingiessen der Jodsäurelösung, wobei viele Luftblasen in der Flüssigkeit emporsteigen. Dass hierbei in der That eine Wirkung stattfindet, zeigen nachstehende Versuche, bei welchen man zu schwefliger Säure, welche in einem weiten Becherglase befindlich war, verschiedene Wassermengen<sup>1)</sup> rasch zuschüttete und dann mit Jodlösung (Titer 2.0962 g J im Liter) titirte.

I. 200 ccm schweflige Säure ohne Wasserzusatz gebrauchten:

$$a) 93.21 \text{ ccm Jodlösung} = 0.04933 \text{ g SO}_2$$

$$b) 93.08 \text{ » » } = 0.04927 \text{ g SO}_2$$

$$\text{Mittel: } 0.04930 \text{ g SO}_2 = 100 \text{ gesetzt.}$$

II. Nach dem Eingiessen von 400 ccm Wasser:

$$a) 92.21 \text{ ccm Jodlösung} = 0.04880 \text{ g SO}_2$$

$$b) 92.37 \text{ » » } = 0.04889 \text{ g SO}_2$$

$$\text{Mittel: } 0.04885 \text{ g SO}_2 = 99.09$$

III. Nach dem Eingiessen von 600 ccm Wasser:

$$a) 91.85 \text{ ccm Jodlösung} = 0.04861 \text{ g SO}_2$$

$$b) 91.78 \text{ » » } = 0.04858 \text{ g SO}_2$$

$$\text{Mittel: } 0.04860 \text{ g SO}_2 = 98.58$$

Um den durch die Oxydation entstehenden Fehler zu vermeiden, habe ich bei manchen Versuchen die Oberfläche der im Becherglase befindlichen schwefligen Säure mit einer Schicht Petroleum bedeckt, wodurch die Bildung von Luftblasen beim Zuschütten der anderen Flüssigkeit bedeutend vermindert wird. Indessen ergaben sich hierbei keine anderen Reactionszeiten als ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel.

3) Zeitverlust beim Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten, bis gleichförmige Mischung erfolgt ist. Das zur möglichsten Verminderung dieses Fehlers angewandte Verfahren bestand darin, dass man zur Aufnahme der schwefligen Säure weite Bechergläser von 10 bis 11 cm Durchmesser anwandte, in welchen die Flüssigkeitsschicht nur eine Höhe von etwa 3 cm einnahm, und die Jodsäurelösung, deren Volum ungefähr ebenso viel betrug, in einem Guss hinzufügte. Wie besondere Versuche zeigten, trat beim Einschütten einer gefärbten Flüssigkeit in reines Wasser unter Benutzung der gleichen Gefässe und Volume sofort ganz gleichmässige Färbung der Mischung ein.

4) Ein persönlicher Fehler beim Signalgeben kommt endlich noch hinzu, wenn die Versuche von verschiedenen Beobachtern vorgenommen werden.

<sup>1)</sup> Vorher ausgekocht.

Die Ausführung der Versuche hat gezeigt, dass wenn eine gegebene Mischung mehrmals mit Hülfe der nämlichen Lösungen hergestellt wird, bei den Zeitbestimmungen eine überraschende Genauigkeit möglich ist, indem die Differenzen häufig nur wenige Hundertstel Secunden betragen. Selbstverständlich gehört hierzu grosse Sorgfalt in der Ausführung aller Operationen, namentlich ein stets gleich rasches Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten, und ferner eine günstige Disposition des Beobachters, welche nicht an allen Tagen dieselbe ist. Wiederholt man dagegen die Versuche unter Anwendung anderer Lösungen, so kann die Zusammensetzung der Mischung von der früheren etwas abweichen und die verschiedenen Reihen zeigen dann untereinander Differenzen von mehreren Zehntel Secunden. Aus dem nachfolgenden Beobachtungsmaterial (besonders der Reihe I. 1.) ergibt sich, dass wenn die oben genannten 4 Fehlerquellen sämtlich in Wirkung treten, der mittlere Fehler des Resultates  $\pm 0.2$  bis  $0.7$  Secunden oder durchschnittlich  $0.47$  pCt. beträgt.

Die angeführte Genauigkeit der Versuche ist möglich, wenn die Mischungen eine Reactionsdauer besitzen, welche nicht mehr als 60 bis 70 Secunden beträgt. Geht man zu Concentrationen mit langsamerem Verlauf über, so zeigt sich die Erscheinung, dass die Blaufärbung nicht mehr plötzlich, sondern allmählig erfolgt, und in diesem Falle treten Unsicherheiten in der Zeitbestimmung auf. Wieweit Versuche mit einer Wirkungsdauer von mehreren Minuten noch der Berechnung unterwerfbar sind, findet sich später § 18 erörtert.

8. Angabe der Mischungsverhältnisse. Bei Vornahme der Untersuchung war die Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen so gewählt worden, dass man gemäss der Zersetzungsgleichung:  $3\text{SO}_2 + \text{HJO}_3 = 3\text{SO}_3 = \text{HJ}$  die Menge der Jodsäure sowie auch des Wassers<sup>1)</sup> stets auf 3 Mol.  $\text{SO}_2$  bezog und sie in einfachen molekularen Verhältnissen wachsen liess. Hierzu war es nöthig gewesen, bei der Herstellung der Mischungen die Gewichte der angewandten Flüssigkeiten in Betracht zu ziehen, was durch Wägung des Inhaltes der Messgefässe geschehen ist. In den nachfolgenden Versuchsreihen führe ich die Molekularverhältnisse:



welche den einzelnen Mischungen zu Grunde gelegt worden waren,

<sup>1)</sup> Hierzu war ich beim Beginn der Untersuchung durch die einfachen Beziehungen veranlasst worden, welche sich bei meinen früheren Versuchen über die Abhängigkeit der Existenzdauer der unterschwefligen Säure wie der in der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Wasser (diese Berichte XVI, 2958) ergeben hatten.

sämmtlich an, obgleich sie zu den weiteren Rechnungen keine Verwendung mehr finden.

Zur Berechnung der Versuche erschien es aber zweckmässiger, die Zusammensetzungen der Mischungen nach Concentrationen anzugeben und unter diesen, wie es auch schon bei anderen Untersuchungen vorliegender Art geschehen ist, die in der Volumeinheit Mischung enthaltene Anzahl Molekulargewichte der activen Stoffe zu verstehen. Hierbei wurde der Cubikmeter und das Gramm, bezw. Liter und Milligramm, zu Grunde gelegt, wodurch bequeme Zahlen erhalten werden, welche für schweflige Säure zwischen 1.855 und 5.561, für Jodsäure zwischen 1.113 und 9.448 liegen<sup>1)</sup>. Die Berechnung der Concentrationen liess sich auf Grund des nach Gewicht und Volum bekannten Inhaltes der Messgefässe ausführen; will man dieselben aus den in den nachfolgenden Beobachtungsreihen angegebenen Gewichtsmengen ableiten, so kann dies mit hinreichender Genauigkeit unter der Annahme geschehen, dass 1 g Mischung 1 ccm entspricht, da sämmtliche der angewandten Flüssigkeiten sich in sehr verdünntem Zustande befanden<sup>2)</sup>.

In der Folge bedeutet  $C_s$  die Concentration der schwefligen Säure,  $C_J$  diejenige der Jodsäure, und es geben die betreffenden Zahlen die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen an, welche in 1 Cub.-Meter Flüssigkeitsmischung enthalten sind.

9. Vor Beginn der Untersuchung war noch die Prüfung vorzunehmen, ob nicht Verschiedenheiten im Volum einer gegebenen Mischung auf die Reactionsdauer von nachweisbarem Einflusse sein können. Zu diesem Zwecke wurden folgende, die Concentrationen  $C_s = 3.708$  und  $C_J = 1.855$  besitzende Mischungen in Mengen, welche im Verhältnisse von 1 : 2 : 3 standen, dargestellt.

	Angewandte Mengen			Beobachtete Zeitdauer bei 20°
	SO <sub>2</sub>	HJO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
I.	0.12944	0.17767	545.71 g	58.26 Sec.
II.	0.25888	0.35534	1091.42 »	58.21 »
III.	0.38832	0.53301	1637.13 »	58.31 »

<sup>1)</sup> Van't Hoff (Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884) nimmt als Concentration die in Kilogrammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte Substanz, welche in 1 cbm Flüssigkeit enthalten ist.

<sup>2)</sup> Der Gehalt an SO<sub>2</sub> in den hergestellten Gemengen schwankte zwischen 0.012 und 0.024 pCt., derjenige der HJO<sub>3</sub> zwischen 0.017 und 0.166 pCt. Selbst in dem letzteren extremen Falle besass die Flüssigkeit, wie ein Versuch zeigte, ein spec. Gewicht von nur 1.0012. Die Fehler, welche durch die Ver-

Wie ersichtlich, ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaction verläuft, von dem Volum der Mischungen ganz unabhängig.

Einige weitere Versuche haben gezeigt, dass es auch ganz gleichgültig ist, ob man die Jodsäure in die schweflige Säure giesst oder umgekehrt verfährt. Ferner ist Umrühren oder Schütteln der Mischung von gar keinem Einfluss.

Dagegen muss selbstverständlich die Temperatur ( $20^{\circ}$ ) der Flüssigkeit unverändert bleiben, was sich auf die Dauer von einigen Minuten leicht erreichen lässt, wenn das Beobachtungszimmer vorher auf den gleichen Wärmegrad gebracht wird. Die Temperaturerhöhung, welche in Folge der chemischen Reaction eintritt, ist wegen der grossen Verdünnung der Mischungen kaum merkbar, sie beträgt etwa  $0.1^{\circ}$ .

### Beobachtungsmaterial.

10. Die ausgeführten Versuchsreihen trennen sich in zwei Abtheilungen: 1) solche, bei welchen  $C_K$  constant gehalten und  $C_J$  wachsen gelassen wurde, 2) solche mit constantem Verhältnisse zwischen  $C_K$  und  $C_J$ , aber allmäliger Zunahme beider Concentrationen.

Zur möglichst sicheren Ermittlung der Reactionszeiten sind viele Mischungen mehrmals unter Anwendung verschiedener Lösungen von schwefliger Säure und Jodsäure hergestellt worden, ferner wurde stets jeder Versuch mit Hilfe der nämlichen Flüssigkeiten einigemal wiederholt. An der Ausführung der Arbeit beteiligten sich zwei Beobachter und zwar hatte ich das Glück, in Hrn. Dr. Antrick einen Assistenten zu finden, welcher mit Sorgfalt und Geschicklichkeit einen grossen Theil der Untersuchung erledigte. Die von demselben vorgenommenen Bestimmungen sind in der Folge mit (A), die meinigen mit (L) bezeichnet. Ich ergreife diese Gelegenheit, Hrn. Dr. Antrick für seine Beihülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial habe ich für nöthig erachtet in solcher Form mitzuthemen, dass ein Urtheil über die erreichte Genauigkeit in den Zeitbestimmungen möglich wird<sup>1)</sup>.

---

nachlässigung der specifischen Gewichte entstehen, betragen bei den Mischungen mit den höchsten Gehalten an Jodsäure bis zu zwei Einheiten in der dritten Decimalstelle der Concentration. Auf die spätere Berechnung der Formeln ist dies von gar keinem Einfluss, da die entsprechenden Reactionszeiten sehr klein sind.

<sup>1)</sup> Die bereits früher in den Sitzungsberichten der Akad. d. Wissensch. zu Berlin (Jahrg. 1885, S. 249 u. 1886, S. 193) erschienenen Mittheilungen über diese Arbeit enthalten wenigstens in Bezug auf die Versuchsreihen der ersten Abtheilung das Beobachtungsmaterial in vollem Detail.

## Erste Abtheilung.

*Bestimmung des Einflusses zunehmender Jodsäuremengen bei constanter Concentration der schwefligen Säure und der constanten Temperatur 20°.*

Erste Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 2.781$ .

Mischung No. 1.  $C_J = 2.226$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.4 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.0969 \text{ g SO}_2 + 0.2128 \text{ g HJO}_3 + 544.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 55.23 — 55.16 — 54.40 — 54.34.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt:  $0.1121 \text{ g SO}_2 + 0.2462 \text{ g HJO}_3 + 630.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 56.54 — 56.44.

Herstellung 3. (A.)

Angewandt:  $0.1157 \text{ g SO}_2 + 0.2542 \text{ g HJO}_3 + 650.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 57.22 — 57.35 — 57.12.

Mittel aller Bestimmungen: 55.98 Sec.

Mischung No. 2.  $C_J = 2.504$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.7 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.0996 \text{ g SO}_2 + 0.2460 \text{ g HJO}_3 + 559.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 44.60 — 44.60 — 44.65 — 44.53 — 44.75 — 44.53 — 44.75.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt:  $0.1081 \text{ g SO}_2 + 0.2670 \text{ g HJO}_3 + 607.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 45.59 — 45.52.

Herstellung 3. (A.)

Angewandt:  $0.0999 \text{ g SO}_2 + 0.2468 \text{ g HJO}_3 + 561.5 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 46.91 — 47.23 — 47.14.

Mittel aller Bestimmungen: 45.40 Sec.

Mischung No. 3.  $C_J = 2.782$ .

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

Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.1104 \text{ g SO}_2 + 0.3030 \text{ g HJO}_3 + 620.5 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 38.04 — 37.70 — 37.95 — 37.90.

Herstellung 2. (L.)

Angewandt:  $0.0984 \text{ g SO}_2 + 0.2701 \text{ g HJO}_3 + 553.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 38.34 — 38.15 — 38.34.

## Herstellung 3. (L.)

Angewandt:  $0.1311 \text{ g SO}_2 + 0.3598 \text{ g HJO}_3 + 736.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 38.84 — 38.83 — 38.39 — 38.49 — 38.49.

## Herstellung 4. (A.)

Angewandt:  $0.1710 \text{ g SO}_2 + 0.4694 \text{ g HJO}_3 + 961.1 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 37.53 — 37.54 — 37.53.

## Herstellung 5. (A.)

Angewandt:  $0.1120 \text{ g SO}_2 + 0.3076 \text{ g HJO}_3 + 629.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 39.04 — 38.98 — 39.06.

Mittel aller Bestimmungen: 38.28 Sec.

Mischung No. 4.  $C_f = 3.060$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3.3 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .  
 Angewandt:  $0.1262 \text{ g SO}_2 + 0.3811 \text{ g HJO}_3 + 709.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 32.56 — 32.59 — 32.61 — 32.60. (A.)

Mittel: 32.59 Sec.

Mischung No. 5.  $C_f = 3.338$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3.6 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

## Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.1123 \text{ g SO}_2 + 0.3699 \text{ g HJO}_3 + 631.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 28.80 — 28.41 — 28.61 — 28.11 — 28.32.

## Herstellung 2. (A.)

Angewandt:  $0.1084 \text{ g SO}_2 + 0.3569 \text{ g HJO}_3 + 609.1 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 28.57 — 28.61.

## Herstellung 3. (A.)

Angewandt:  $0.1720 \text{ g SO}_2 + 0.5665 \text{ g HJO}_3 + 966.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 27.92 — 28.11 — 28.15.

Mittel aller Bestimmungen: 28.36 Sec.

Mischung No. 6.  $C_f = 3.616$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3.9 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .  
 Angewandt:  $0.1691 \text{ g SO}_2 + 0.6035 \text{ g HJO}_3 + 950.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 24.70 — 24.30 — 24.31. (A.)

Mittel: 24.44 Sec.

Mischung No. 7.  $C_f = 3.894$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

## Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.0973 \text{ g SO}_2 + 0.3738 \text{ g HJO}_3 + 546.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .  
 Beob. Zeit: 21.98 — 21.90 — 21.75.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: 0.0998 g SO<sub>2</sub> + 0.3837 g HJO<sub>3</sub> + 561.2 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 22.67 — 22.63.

Herstellung 3. (A.)

Angewandt: 0.1086 g SO<sub>2</sub> + 0.4172 g HJO<sub>3</sub> + 610.2 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 22.37 — 22.29 — 22.26.

Mittel aller Bestimmungen: 22.23 Sec.

Mischung No. 8.  $C_J = 4.172$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 4.5 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Angewandt: 0.1147 g SO<sub>2</sub> + 0.4722 g HJO<sub>3</sub> + 644.6 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 19.91 — 20.08 — 20.13. (A.)

Mittel: 20.04 Sec.

Mischung No. 9.  $C_J = 4.450$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 4.8 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.1112 g SO<sub>2</sub> + 0.4885 g HJO<sub>3</sub> + 625.2 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 17.70 — 17.57 — 17.55.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: 0.1083 g SO<sub>2</sub> + 0.4757 g HJO<sub>3</sub> + 608.7 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 18.12 — 18.08.

Mittel aller Bestimmungen: 17.80 Sec.

Mischung No. 10.  $C_J = 4.728$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 5.1 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Angewandt: 0.1145 g SO<sub>2</sub> + 0.5344 g HJO<sub>3</sub> + 643.7 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 16.23 — 16.15 — 16.10. (A.)

Mittel: 16.16 Sec.

Mischung No. 11.  $C_J = 5.006$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 5.4 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Angewandt: 0.1059 g SO<sub>2</sub> + 0.5231 g HJO<sub>3</sub> + 595.0 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 14.73 — 14.66 — 14.62. (A.)

Mittel: 14.67 Sec.

Mischung No. 12.  $C_J = 5.562$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 6 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.1112 g SO<sub>2</sub> + 0.6106 g HJO<sub>3</sub> + 625.2 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 12.18 — 12.14 — 12.11.

## Herstellung 2. (A.)

Angewandt: 0.1082 g SO<sub>2</sub> + 0.5938 g HJO<sub>3</sub> + 608.0 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 12.38 — 12.29 — 12.35.

Mittel aller Bestimmungen: 12.24 Sec.

Mischung No. 13.  $C_j = 6.117$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 6.6 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.  
 Angewandt: 0.1097 g SO<sub>2</sub> + 0.6624 g HJO<sub>3</sub> + 616.5 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 10.53 — 10.47. (A.)

Mittel: 10.50 Sec.

Mischung No. 14.  $C_j = 6.673$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 7.2 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.  
 Angewandt: 0.1096 g SO<sub>2</sub> + 0.7220 g HJO<sub>3</sub> + 616.0 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 9.06 — 9.09. (A.)

Mittel: 9.08 Sec.

Mischung No. 15.  $C_j = 6.950$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 7.5 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

## Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.1103 g SO<sub>2</sub> + 0.7567 g HJO<sub>3</sub> + 619.8 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 8.20 — 8.22 — 8.23.

## Herstellung 2. (L.)

Angewandt: 0.1092 g SO<sub>2</sub> + 0.7496 g HJO<sub>3</sub> + 613.9 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 8.51 — 8.37.

## Herstellung 3. (A.)

Angewandt: 0.0867 g SO<sub>2</sub> + 0.5950 g HJO<sub>3</sub> + 487.3 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 8.48 — 8.43.

Mittel aller Bestimmungen: 8.35 Sec.

Mischung No. 16.  $C_j = 7.228$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 7.8 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.  
 Angewandt: 0.1000 g SO<sub>2</sub> + 0.7141 g HJO<sub>3</sub> + 562.4 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 7.91 — 8.08 — 8.01. (A.)

Mittel: 8.00 Sec.

Mischung No. 17.  $C_j = 7.783$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 8.4 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.  
 Angewandt: 0.1000 g SO<sub>2</sub> + 0.7684 g HJO<sub>3</sub> + 561.9 g H<sub>2</sub>O.  
 Beob. Zeit: 7.15 — 7.02 — 7.04 — 7.06. (A.)

Mittel: 7.07 Sec.

Mischung No. 18.  $C_J = 8.338$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 9 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.1103 \text{ g SO}_2 + 0.9081 \text{ g HJO}_3 + 619.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 6.20 — 6.23 — 6.16 — 6.19.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt:  $0.0865 \text{ g SO}_2 + 0.7126 \text{ g HJO}_3 + 486.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 6.21 — 6.23.

Mittel aller Bestimmungen: 6.20 Sec.

Mischung No. 19.  $C_J = 8.893$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 9.6 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0994 \text{ g SO}_2 + 0.8733 \text{ g HJO}_3 + 558.9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 5.61 — 5.54 — 5.50. (A.)

Mittel: 5.55 Sec.

Mischung No. 20.  $C_J = 9.448$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 10.2 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0988 \text{ g SO}_2 + 0.9218 \text{ g HJO}_3 + 555.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 5.12 — 5.03. (A.)

Mittel: 5.08 Sec.

Zweite Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 3.708$ .

Mischung No. 1.  $C_J = 1.855$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.5 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1. (L.)

Angewandt:  $0.1294 \text{ g SO}_2 + 0.1777 \text{ g HJO}_3 + 545.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 58.26 — 58.21 — 58.31.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt:  $0.1390 \text{ g SO}_2 + 0.1908 \text{ g HJO}_3 + 585.9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 59.51 — 59.57.

Mittel aller Bestimmungen: 58.77 Sec.

Mischung No. 2.  $C_J = 2.226$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.8 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1390 \text{ g SO}_2 + 0.2289 \text{ g HJO}_3 + 585.9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 43.51 — 43.56. (A.)

Mittel: 43.54 Sec.

Mischung No. 3.  $C_J = 2.597$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.1 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1389 \text{ g SO}_2 + 0.2668 \text{ g HJO}_3 + 585.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $33.88 - 33.76 - 33.84$ . (A.)Mittel:  $33.83 \text{ Sec}$ .Mischung No. 4.  $C_J = 2.967$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.4 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1027 \text{ g SO}_2 + 0.2255 \text{ g HJO}_2 + 432.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $27.09 - 27.07$ . (A.)Mittel:  $27.08 \text{ Sec}$ .Mischung No. 5.  $C_J = 3.338$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.7 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1027 \text{ g SO}_2 + 0.2536 \text{ g HJO}_3 + 432.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $22.68 - 22.67 - 22.62$ . (A.)Mittel:  $22.66 \text{ Sec}$ .Mischung No. 6.  $C_J = 3.709$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1027 \text{ g SO}_2 + 0.2821 \text{ g HJO}_3 + 433.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $18.72 - 19.03 - 18.98$ . (A.)

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1413 \text{ g SO}_2 + 0.3879 \text{ g HJO}_3 + 595.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $19.00 - 18.95 - 19.00$ . (A.)Mittel aller Bestimmungen:  $18.95 \text{ Sec}$ .Mischung No. 7.  $C_J = 4.450$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3.6 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1047 \text{ g SO}_2 + 0.3449 \text{ g HJO}_3 + 441.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $14.16 - 14.14$ . (A.)Mittel:  $14.15 \text{ Sec}$ .Mischung No. 8.  $C_J = 5.191$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1046 \text{ g SO}_2 + 0.4022 \text{ g HJO}_3 + 441.2 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $11.06 - 11.00 - 11.04$ . (A.)Mittel:  $11.03 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 9.  $C_J = 5.561$ .

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

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1415 \text{ g SO}_2 + 0.5828 \text{ g HJO}_3 + 596.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 9.80 — 9.82. (A.)

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1346 \text{ g SO}_2 + 0.5542 \text{ g HJO}_3 + 567.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 9.85 — 9.82. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 9.82 Sec.

Mischung No. 10.  $C_J = 5.932$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.8 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1119 \text{ g SO}_2 + 0.4915 \text{ g HJO}_3 + 471.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 8.96 — 8.91. (A.)

Mittel: 8.94 Sec.

Mischung No. 11.  $C_J = 6.302$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 5.1 \text{ HJO}_2 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1395 \text{ g SO}_2 + 0.6512 \text{ g HJO}_3 + 588.3 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 8.08 — 8.12 — 8.13. (A.)

Mittel: 8.11 Sec.

Mischung No. 12.  $C_J = 6.672$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 5.4 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1169 \text{ g SO}_2 + 0.5774 \text{ g HJO}_3 + 492.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 7.35 — 7.25 — 7.24. (A.)

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1157 \text{ g SO}_2 + 0.5718 \text{ g HJO}_3 + 487.9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 7.27 — 7.28. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 7.28 Sec.

Mischung No. 13.  $C_J = 7.042$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 5.7 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1395 \text{ g SO}_2 + 0.7279 \text{ g HJO}_3 + 588.3 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 6.78 — 6.75 — 6.76. (A.)

Mittel: 6.76 Sec.

Mischung No. 14.  $C_J = 7.412$ .

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

Angewandt:  $0.1168 \text{ g SO}_2 + 0.6413 \text{ g HJO}_3 + 492.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit: 6.21 — 6.15 — 6.11. (A.)

Mittel: 6.16 Sec.

Mischung No. 15.  $C_J = 8.893$ .

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

Angewandt:  $0.1118 \text{ g SO}_2 + 0.7367 \text{ g HJO}_3 + 471.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $4.50 - 4.56 - 4.50$ . (A.)

Mittel:  $4.52 \text{ Sec}$ .

Dritte Versuchsreihe.

**Constante Concentration der schwefligen Säure:**  $C_s = 3.708$ .

Bei dieser Reihe wurde die Concentration der Jodsäure nur um sehr kleine Beträge wachsen gelassen. In dieselbe sind 3 bereits früher in Reihe II angeführte Beobachtungen mit aufgenommen.

Mischung No. 1.  $C_J = 1.855$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.5 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Siehe Versuchsreihe II, Mischung No. 1, welche als Reaktionsdauer ergeben hatte im

Mittel:  $58.77 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 2.  $C_J = 1.979$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.6 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1363 \text{ g SO}_2 + 0.1996 \text{ g HJO}_3 + 574.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $52.91 - 52.87$ . (A.)

Mittel:  $52.89 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 3.  $C_J = 2.102$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.7 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1157 \text{ g SO}_2 + 0.1799 \text{ g HJO}_3 + 487.6 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $47.91 - 47.81 - 47.85 - 47.81$ . (A.)

Mittel:  $47.84 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 4.  $C_J = 2.226$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.8 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1422 \text{ g SO}_2 + 0.2342 \text{ g HJO}_3 + 599.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $43.56 - 43.53 - 43.52$ . (A.) Mittel:  $43.54$ .

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1438 \text{ g SO}_2 + 0.2369 \text{ g HJO}_3 + 606.3 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $43.67 - 43.83 - 43.32 - 43.43$ . (A.) Mittel:  $43.56$ .

Die nämliche Mischung war schon in Reihe II, No. 2 geprüft worden und hatte als Zeitdauer ergeben:  $43.54$ .

Mittel aller Bestimmungen:  $43.55 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 5.  $C_J = 2.349$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 1.9 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1441 \text{ g SO}_2 + 0.2505 \text{ g HJO}_3 + 607.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $39.69 - 39.73 - 39.72$ . (A.)

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1414 \text{ g SO}_2 + 0.2458 \text{ g HJO}_3 + 596.1 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $40.02 - 40.01 - 40.02$ . (A.)Mittel aller Bestimmungen:  $39.86 \text{ Sec}$ .Mischung No. 6.  $C_J = 2.473$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.1151 \text{ g SO}_2 + 0.2107 \text{ g HJO}_3 + 485.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $36.67 - 36.66 - 36.70$ . (A.)Mittel:  $36.68 \text{ Sec}$ .Mischung No. 7.  $C_J = 2.597$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 2.1 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Siehe Versuchsreihe II, Mischung No. 3, für welche als Reaktionsdauer gefunden worden war im

Mittel:  $33.83 \text{ Sec}$ .

## Zweite Abtheilung.

*Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesamttconcentration der Mischungen bei constantem Molekularverhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure und der constanten Temperatur 20°.*

## Erste Versuchsreihe.

**Molekularverhältniss von  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1$ .**Mischung No. 1.  $C_S = C_J = 2.226$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 75000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.09048 \text{ g SO}_2 + 0.2484 \text{ g HJO}_3 + 635.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $68.95 - 68.68 - 68.70$ . (A.)Mittel:  $68.78 \text{ Sec}$ .Mischung No. 2.  $C_S = C_J = 2.385$ .Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 70000 \text{ H}_2\text{O}$ .Angewandt:  $0.09053 \text{ g SO}_2 + 0.2485 \text{ g HJO}_3 + 593.7 \text{ g H}_2\text{O}$ .Beob. Zeit:  $57.65 - 57.78 - 57.70 - 57.90$ . (A.)Mittel:  $57.75 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 3.  $C_S = C_J = 2.568.$

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 65000 \text{ H}_2\text{O}.$

Angewandt:  $0.1123 \text{ g SO}_2 + 0.3082 \text{ g HJO}_3 + 683.7 \text{ g H}_2\text{O}.$

Beob. Zeit:  $47.52 - 47.47 - 47.49. \text{ (A.)}$

Mittel:  $47.49 \text{ Sec.}$

Mischung No. 4.  $C_S = C_J = 2.782.$

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

Die betreffende Mischung wurde schon in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe I, No. 3 geprüft und aus 18 Beobachtungen als Reaktionsdauer erhalten im

Mittel:  $38.28 \text{ Sec.}$

Mischung No. 5.  $C_S = C_J = 3.035.$

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 55000 \text{ H}_2\text{O}.$

Angewandt:  $0.12945 \text{ g SO}_2 + 0.3554 \text{ g HJO}_3 + 667.0 \text{ g H}_2\text{O}.$

Beob. Zeit:  $30.98 - 30.94. \text{ (A.)}$

Mittel:  $30.96 \text{ Sec.}$

Mischung No. 6.  $C_S = C_J = 3.338.$

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 50000 \text{ H}_2\text{O}.$

Angewandt:  $0.1300 \text{ g SO}_2 + 0.3569 \text{ g HJO}_3 + 609.0 \text{ g H}_2\text{O}.$

Beob. Zeit:  $24.32 - 24.26. \text{ (A.)}$

Mittel:  $24.29 \text{ Sec.}$

Mischung No. 7.  $C_S = C_J = 3.709.$

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

Bereits in der 1. Abth. Versuchsreihe II No. 6 geprüft und aus 6 Bestimmungen erhalten im

Mittel:  $18.95 \text{ Sec.}$

Mischung No. 8.  $C_S = C_J = 4.172.$

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 40000 \text{ H}_2\text{O}.$

Angewandt:  $0.1301 \text{ g SO}_2 + 0.3572 \text{ g HJO}_3 + 487.7 \text{ g H}_2\text{O}.$

Beob. Zeit:  $13.86 - 13.79 - 13.83. \text{ (A.)}$

Mittel:  $13.83 \text{ Sec.}$

Mischung No. 9.  $C_S = C_J = 4.767.$

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3 : 35000 \text{ H}_2\text{O}.$

Angewandt:  $0.13775 \text{ g SO}_2 + 0.37815 \text{ g HJO}_3 + 451.7 \text{ g H}_2\text{O}.$

Beob. Zeit:  $9.83 - 9.79 - 9.82. \text{ (A.)}$

Mittel:  $9.81 \text{ Sec.}$

Mischung No. 10.  $C_S = C_J = 5.561$ .

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

Angewandt:  $0.1572\text{ g SO}_2 + 0.4316\text{ g HJO}_3 + 441.9\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $6.63 - 6.65 - 6.66 - 6.75$ . (A.)

Mittel:  $6.67\text{ Sec}$ .

Zweite Versuchsreihe.

**Molekularverhältniss** von  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1.4$ .

Mischung No. 1.  $C_S = 1.885$ .  $C_J = 2.597$ .

Molekularverhältniss:  $3\text{SO}_2 : 4.2\text{HJO}_3 : 90000\text{H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0803\text{ g SO}_2 + 0.3085\text{ g HJO}_3 + 676.8\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $62.34 - 62.36$ . (A.)

Mittel:  $62.35\text{ Sec}$ .

Mischung No. 2.  $C_S = 1.964$ .  $C_J = 2.750$ .

Molekularverhältniss:  $3\text{SO}_2 : 4.2\text{HJO}_3 : 85000\text{H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0803\text{ g SO}_2 + 0.3085\text{ g HJO}_3 + 639.2\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $53.88 - 53.90 - 53.93$ . (A.)

Mittel:  $53.90\text{ Sec}$ .

Mischung No. 3.  $C_S = 2.087$ .  $C_J = 2.921$ .

Molekularverhältniss:  $3\text{SO}_2 : 4.2\text{HJO}_3 : 80000\text{H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0898\text{ g SO}_2 + 0.3453\text{ g HJO}_3 + 673.3\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $46.10 - 46.04$ . (A.)

Mittel:  $46.07\text{ Sec}$ .

Mischung No. 4.  $C_S = 2.226$ .  $C_J = 3.116$ .

Molekularverhältniss:  $3\text{SO}_2 : 4.2\text{HJO}_3 : 75000\text{H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.0898\text{ g SO}_2 + 0.3453\text{ g HJO}_3 + 631.2\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $38.98 - 39.00 - 39.01$ . (A.)

Mittel:  $38.99\text{ Sec}$ .

Mischung No. 5.  $C_S = 2.384$ .  $C_J = 3.338$ .

Molekularverhältniss:  $3\text{SO}_2 : 4.2\text{HJO}_3 : 70000\text{H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1088\text{ g SO}_2 + 0.4181\text{ g HJO}_3 + 713.4\text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $32.64 - 32.51 - 32.70$ . (A.)

Mittel:  $32.62\text{ Sec}$ .

Mischung No. 6.  $C_S = 2.568$ .  $C_J = 3.595$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 65000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Angewandt:  $0.1088 \text{ g SO}_2 + 0.4181 \text{ g HJO}_3 + 662.5 \text{ g H}_2 \text{ O}$ .

Beob. Zeit:  $27.22 - 27.16 - 27.20$ . (A.)

Mittel:  $27.19 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 7.  $C_S = 2.782$ .  $C_J = 3.894$ .

Molekularverhältniss;  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 60000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Bereits in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe I, Mischung No. 7 untersucht, und dafür aus 8 Bestimmungen gefunden im

Mittel:  $22.23 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 8.  $C_S = 3.034$ .  $C_J = 4.248$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 55000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Angewandt:  $0.1288 \text{ g SO}_2 + 0.4951 \text{ g HJO}_3 + 663.8 \text{ g H}_2 \text{ O}$ .

Beob. Zeit:  $17.69 - 17.70 - 17.68$ . (A.)

Mittel:  $17.69 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 9.  $C_S = 3.337$ .  $C_J = 4.672$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 50000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Angewandt:  $0.1288 \text{ g SO}_2 + 0.4951 \text{ g HJO}_3 + 603.4 \text{ g H}_2 \text{ O}$ .

Beob. Zeit:  $13.90 - 13.93 - 14.00$ . (A.)

Mittel:  $13.94 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 10.  $C_S = 3.708$ .  $C_J = 5.191$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 45000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Angewandt:  $0.1180 \text{ g SO}_2 + 0.4535 \text{ g HJO}_3 + 497,5 \text{ g H}_2 \text{ O}$ .

Beob. Zeit:  $10.83 - 10.77 - 10.74$ . (A.)

Die nämliche Mischung war schon in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe II, No. 8 geprüft worden, wobei 3 Beobachtungen im Mittel die Zeitdauer  $11.03$  Secunden ergaben. Aus diesen früheren und den obigen Versuchen resultirt im

Mittel:  $10.90 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 11.  $C_S = 4.171$ .  $C_J = 5.839$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 40000 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Angewandt:  $0.1378 \text{ g SO}_2 + 0.5296 \text{ g HJO}_3 + 516.4 \text{ g H}_2 \text{ O}$ .

Beob. Zeit:  $7.97 - 8.05 - 8.03$ . (A.)

Mittel:  $8.02 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 12.  $C_S = 4.766$ .  $C_J = 6.672$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 35000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Angewandt:  $0.1378 \text{ g SO}_2 + 0.5296 \text{ g HJO}_3 + 451.8 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $5.68 - 5.74 - 5.72$ . (A.)

Mittel:  $5.71 \text{ Sec}$ .

Mischung No. 13.  $C_S = 5.558$ .  $C_J = 7.781$ .

Molekularverhältniss:  $3 \text{ SO}_2 : 4.2 \text{ HJO}_3 : 30000 \text{ H}_2\text{O}$ .

Herstellung 1.

Angewandt:  $0.1572 \text{ g SO}_2 + 0.6042 \text{ g HJO}_3 + 441.9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $4.00 - 3.91 - 3.95 - 3.87$ . (A.)

Herstellung 2.

Angewandt:  $0.1460 \text{ g SO}_2 + 0.5611 \text{ g HJO}_3 + 410.4 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Beob. Zeit:  $3.85 - 3.91 - 3.88$ . (L.)

Mittel aller Bestimmungen:  $3.91 \text{ Sec}$ .

## Berechnung der Versuche.

**11.** Betreffs der folgenden Erörterungen sei zunächst nochmals bemerkt, dass bedeutet:

$C$ , die Concentration der schwefligen Säure,

$C_J$  die Concentration der Jodsäure,

d. h. die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen, welche in 1 cbm Flüssigkeitsmischung enthalten sind,

$t$  die Zeitdauer der Reaction in Secunden bei der Temp.  $20^\circ$ .

### I.

Berechnung der Beobachtungen über den Einfluss zunehmender Jodsäureconcentration auf die Oxydationsdauer einer constanten Menge schwefliger Säure.

**12.** Als zunächst auf empirischem Wege versucht wurde, aus den Versuchsreihen der ersten Abtheilung eine Relation zwischen den angewandten Jodsäureconcentrationen und den zugehörigen Zeiten aufzufinden, zeigten einige vorläufige Rechnungen, dass bei Bildung der Producte  $C_J \cdot t$  und  $C_J^2 \cdot t$  das erste eine mit zunehmendem  $C_J$  fallende,

das zweite eine steigende Reihe gab. Es war demnach zu erwarten, dass ein Ausdruck von der Form:

$$C_J^y \cdot t = k$$

worin  $y$  einen zwischen 1 und 2 liegenden Exponenten bedeutet, zu einer Constanten  $k$  führen musste.

Ferner liess sich aus den Beobachtungsreihen ersehen, dass wenn die Jodsäureconcentration um eine gegebene Zahl sich vervielfacht, die Reactionsdauer in einem constanten Verhältnisse abnimmt; so sinkt die letztere beispielsweise stets nahezu auf  $1/3$  der anfänglichen, wenn  $C_J$  auf das Doppelte steigt. Nennt man allgemein  $C_{J_1}$  und  $C_{J_2}$  zwei Jodsäureconcentrationen,  $t_1$  und  $t_2$  die zugehörigen Zeiten, und setzt:

$$\frac{C_{J_2}}{C_{J_1}} = p \qquad \frac{t_1}{t_2} = q$$

so lässt sich die erwähnte Beziehung in die Form kleiden:

$$f(C_J) - qf(p C_J) = 0.$$

Wird nun  $f(C_J) = C_J^{-y}$  gesetzt, so hat man:

$$C_J^{-y} = q(p \cdot C_J)^{-y}$$

woraus folgt:

$$q p^{-y} = 1, \text{ ferner: } p^y = q$$

und endlich:

$$y = \frac{\log q}{\log p} = \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log C_{J_2} - \log C_{J_1}}.$$

Bei jeder Versuchsreihe wurde durch Combination von je zwei Beobachtungen eine grössere Anzahl verschiedener Werthe für  $y$  berechnet und daraus das Mittel genommen. Mit Hülfe desselben bestimmte man sodann für alle Mischungen die Producte  $C_J^y \cdot t$ , deren Mittel den schliesslichen Werth der Constanten  $k$  ergab. Derselbe wechselt selbstverständlich mit der angewandten Concentration der schwefligen Säure.

Durch Einsetzung der erhaltenen Zahlen in die Formel:

$$t = \frac{k}{C_J^y}$$

welche die Oxydationsdauer einer gegebenen Menge schwefliger Säure

als Function der Jodsäureconcentration darstellt, hat sich bei den verschiedenen Versuchsreihen folgende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zeiten gezeigt:

## Erste Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 2.781$ .

$$t = \frac{210.00}{C_J^{1.657}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_J$	$t$		Beob. — Rech.
		Beobachtung	Rechnung	
1	2.226	55.98	55.77	+ 0.21
2	2.504	45.40	45.89	— 0.49
3	2.782	38.28	38.54	— 0.26
4	3.060	32.59	32.91	— 0.32
5	3.338	28.36	28.50	— 0.14
6	3.616	24.44	24.96	— 0.52
7	3.894	22.23	22.08	+ 0.15
8	4.172	20.04	19.69	+ 0.35
9	4.450	17.80	17.70	+ 0.10
10	4.728	16.16	16.01	+ 0.15
11	5.006	14.67	14.56	+ 0.11
12	5.562	12.24	12.23	+ 0.01
13	6.117	10.50	10.45	+ 0.05
14	6.673	9.08	9.04	+ 0.04
15	6.950	8.35	8.45	— 0.10
16	7.228	8.00	7.92	+ 0.08
17	7.783	7.07	7.01	+ 0.06
18	8.338	6.20	6.25	— 0.05
19	8.893	5.55	5.62	— 0.07
20	9.448	5.08	5.08	0.00

Die Constanten der Formel sind das Resultat nachstehender Rechnungen:

berechnet aus den Mischungen: $y$			berechnet aus Mischung: $k$						
No.	No.	No.	No.	No.					
1 und 5	1.677	2 und 18	1.654	7 und 12	1.673	1	210.81	11	211.58
1 »	7 1.650	2 »	20 1.648	7 »	15 1.689	2	207.78	12	210.20
1 »	9 1.653	3 »	5 1.645	7 »	18 1.675	3	208.58	13	211.10
1 »	12 1.659	3 »	9 1.629	7 »	20 1.664	4	207.93	14	210.86
1 »	15 1.670	3 »	12 1.645	9 »	12 1.678	5	208.99	15	207.42
1 »	18 1.665	3 »	15 1.662	9 »	15 1.696	6	205.63	16	212.08
1 »	20 1.658	3 »	18 1.657	9 »	18 1.678	7	211.46	17	211.87
2 »	3 1.633	3 »	20 1.650	9 »	20 1.664	8	213.70	18	208.25
2 »	5 1.636	5 »	12 1.645	12 »	18 1.678	9	211.23	19	207.43
2 »	7 1.616	5 »	15 1.666	12 »	20 1.657	10	212.02	20	209.90
2 »	9 1.627	5 »	18 1.659	15 »	18 1.633			Mittel:	210.00
2 »	12 1.642	5 »	20 1.651	Mittel:	1.657				
2 »	15 1.657	7 »	9 1.664						

Zweite Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 3.708$ .

$$t = \frac{160.14}{C_s^{1.027}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_j$	$t$		Beob. — Rech.
		Beobachtung	Rechnung	
1	1.855	58.77	58.60	+ 0.17
2	2.226	43.54	43.57	— 0.03
3	2.597	33.83	33.91	— 0.08
4	2.967	27.08	27.29	— 0.21
5	3.338	22.66	22.53	+ 0.13
6	3.709	18.95	18.98	— 0.03
7	4.450	14.15	14.11	+ 0.04
8	5.191	11.03	10.99	+ 0.04
9	5.561	9.82	9.82	0.00
10	5.932	8.94	8.84	+ 0.10
11	6.302	8.11	8.01	+ 0.10
12	6.672	7.28	7.30	— 0.02
13	7.042	6.76	6.69	+ 0.07
14	7.412	6.16	6.15	+ 0.01
15	8.893	4.52	4.58	— 0.06

Vorstehende Formel ist aus folgenden Rechnungen abgeleitet worden:

berechnet aus den Mischungen: <sup>y</sup>						berechnet aus Mischung: <sup>k</sup>		
No.		No.		No.		No.	No.	
1 und	6 1.633	3 und	8 1.617	6 und	12 1.628	1 160.59	9	160.14
1 »	9 1.629	4 »	7 1.601	6 »	14 1.621	2 160.05	10	161.91
1 »	14 1.627	4 »	10 1.599	7 »	12 1.639	3 159.78	12	159.66
2 »	5 1.611	4 »	14 1.616	7 »	15 1.646	4 158.92	14	160.33
2 »	7 1.621	4 »	15 1.630	9 »	15 1.651	5 161.05	15	158.20
2 »	9 1.625	5 »	12 1.638	10 »	15 1.682	6 159.85	Mittel: 160.14	
2 »	12 1.628	6 »	8 1.621	Mittel: 1.627		7 160.55		
2 »	15 1.634	6 »	10 1.598			8 160.79		

Dritte Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 3.708$ .

$$t = \frac{161.97}{C_i^{1.641}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_i$	$t$		Beob. — Rech.
		Beobachtung	Rechnung	
1	1.855	58.77	58.76	+ 0.01
2	1.979	52.89	52.84	+ 0.05
3	2.102	47.84	47.86	— 0.02
4	2.226	43.55	43.57	— 0.02
5	2.349	39.86	39.89	— 0.03
6	2.473	36.68	36.66	+ 0.02
7	2.597	33.83	33.83	0.00

Die obigen Constanten ergaben sich aus folgenden Rechnungen:

<i>y</i> berechnet aus den Mischungen:						<i>k</i> berechnet aus Mischung:	
No.		No.		No.		No.	
1 und 2	1.634	2 und 4	1.650	3 und 7	1.640	1	161.99
1 » 3	1.644	2 » 5	1.646	4 » 5	1.638	2	162.12
1 » 4	1.644	2 » 6	1.640	4 » 6	1.629	3	161.89
1 » 5	1.642	2 » 7	1.643	4 » 7	1.638	4	161.91
1 » 6	1.639	3 » 4	1.644	5 » 6	1.621	5	161.86
1 » 7	1.641	3 » 5	1.641	5 » 7	1.639	6	162.07
2 » 3	1.655	3 » 6	1.635	6 » 7	1.658	7	161.98
				Mittel:	1.641	Mittel:	161.97

Wie aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich, lassen sämtliche Beobachtungen sich sehr genau durch die Formel  $t = \frac{k}{C_J^y}$  ausdrücken.

Was den Exponenten *y* betrifft, welcher bei den verschiedenen Versuchsreihen übereinstimmend zu erwarten war, so sind für denselben folgende Werthe erhalten worden:

$$\begin{aligned} \text{aus Reihe I} & \dots y = 1.657 \\ & \text{» } \text{» II} & \dots y = 1.627 \\ & \text{» } \text{» III} & \dots y = 1.641. \end{aligned}$$

Diese Zahlen zeigen nur kleine Abweichungen von einander, und es kann der Grund der letzteren wohl hauptsächlich in einer nicht völlig gleichen Beschaffenheit der Jodsäurepräparate liegen, welche zu den verschiedenen Beobachtungsreihen gedient hatten.<sup>1)</sup>

Zu den weiteren Rechnungen benutze ich das Mittel der obigen Werthe, nämlich:

$$y = 1.642.$$

## II.

Berechnung der Versuche über die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der wechselnden Gesamtkonzentration bei constantem Verhältniss zwischen  $C_N$  und  $C_J$ .

**13.** Wie sich zeigte, können die beiden Beobachtungsreihen der II. Abtheilung sehr genau unter der Annahme berechnet werden, dass

---

<sup>1)</sup> In der Mittheilung dieser Arbeit in den »Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Berlin«, Jahrg. 1885, S. 264, und 1886, S. 198, findet

die Reaktionsdauer eine Function des Productes der beiden Concentrationen  $C_s$  und  $C_j$  sei, welche dem Ausdruck:

$$t = \frac{k_i}{(C_s \cdot C_j)^z}$$

entspricht. Der Exponent  $z$  dieser Formel lässt sich auf dieselbe Weise aus 2 Beobachtungen ableiten, wie dies § 12 bezüglich der Versuche der I. Abtheilung erörtert wurde, nämlich aus der Gleichung:

$$z = \frac{\log t_i - \log t_{ii}}{\log (C_s \cdot C_j)_{ii} - \log (C_s \cdot C_j)_i}$$

und hat man denselben durch Combination einer grösseren Anzahl verschiedener Versuche mit genügender Sicherheit ermittelt, ergibt sich weiter durch Berechnung von:

$$k_i = (C_s \cdot C_j)^z \cdot t$$

aus sämtlichen Mischungen ein mittlerer Werth für die Constante  $k_i$ . Derselbe wechselt mit dem angewandten Verhältniss  $C_s : C_j$ .

sich noch eine weitere Beobachtungsreihe angeführt, welche folgende Resultate ergeben hatte:

Constante Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 5.561$ .

$$t = \frac{72.82}{C_j^{1.429}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_j$	$t$		Beob. — Rech.
		Beobachtung	Rechnung	
1	2.226	23.30	23.21	+ 0.09
2	2.782	17.12	16.90	+ 0.22
3	3.338	13.12	13.12	+ 0.11
4	4.450	8.48	8.48	— 0.14
5	5.561	6.23	6.27	— 0.04
6	6.673	4.82	4.84	— 0.02
7	7.782	3.88	3.88	0.00

Diese Versuche waren die ersten, welche ich anstellte, und die zu denselben benutzte Jodsäure ist vorher nicht auf ihren Wasser- bzw. Anhydridgehalt untersucht worden. Der erhaltene Werth  $y = 1.429$  kann daher nicht maassgebend sein.

Die Rechnungen führten zu folgenden Resultaten:

Erste Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1$ .

$$t = \frac{530.15}{(C_R \cdot C_I)^{1.377}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_R$	$C_I$	$C_R C_I$	$t$		Beob. — Rech.
				Beob- achtung	Rechnung	
1	2.226	2.226	4.955	68.78	68.68	+ 0.10
2	2.385	2.385	5.688	57.75	57.58	+ 0.17
3	2.568	2.568	6.595	47.49	47.67	— 0.18
4	2.782	2.782	7.740	38.28	38.68	— 0.58
5	3.035	3.035	9.211	30.96	31.11	— 0.15
6	3.338	3.338	11.142	24.29	24.40	— 0.11
7	3.709	3.709	13.757	18.95	18.64	+ 0.31
8	4.172	4.172	17.405	13.83	13.80	+ 0.03
9	4.767	4.767	22.725	9.81	9.82	— 0.01
10	5.561	5.561	30.924	6.67	6.63	+ 0.04

Zur Feststellung der Constanten der Formel dienten folgende Rechnungen:

$z$ berechnet aus den Mischungen:				$k'_1$ berechnet aus Mischung:	
No.		No.		No.	
1 und 3	1.296	4 und 9	1.264	1	530.95
1 » 5	1.287	4 » 10	1.261	2	531.69
1 » 6	1.285	5 » 8	1.266	3	528.11
1 » 8	1.277	6 » 9	1.272	4	522.24
1 » 10	1.274	7 » 10	1.289	5	527.52
2 » 5	1.293	Mittel	1.277	6	527.78
2 » 7	1.262			7	538.85
2 » 9	1.280			8	531.12
3 » 5	1.276			9	529.57
3 » 8	1.271			10	533.63
				Mittel	530.15

## Zweite Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1.4$ .

$$t = \frac{457.71}{(C_s \cdot C_r)^{1.269}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	$C_s$	$C_r$	$C_s C_r$	$t$		Beob. — Rech.
				Beobacht.	Rechnung	
1	1.855	2.597	4.817	62.35	62.25	+0.10
2	1.964	2.750	5.401	53.90	53.84	+0.06
3	2.087	2.921	6.096	46.07	46.17	-0.10
4	2.226	3.116	6.936	38.99	39.19	-0.20
5	2.384	3.338	7.958	32.62	32.92	-0.30
6	2.568	3.595	9.232	27.19	27.27	-0.08
7	2.782	3.894	10.833	22.23	22.26	-0.03
8	3.034	4.248	12.888	17.69	17.85	-0.16
9	3.337	4.672	15.591	13.94	14.02	-0.08
10	3.708	5.191	19.248	10.90	10.73	+0.17
11	4.171	5.839	24.355	8.02	7.96	+0.06
12	4.766	6.672	31.799	5.71	5.68	+0.03
13	5.558	7.781	43.247	3.91	3.84	+0.07

Die Constanten der Formel haben sich aus nachstehenden Rechnungen ergeben:

berechnet aus $z$ Mischungen				berechnet aus Mischung $k'_1$			
No.		No.		No.		No.	
1 und 9	1.288	4 und 7	1.260	1	458.47	9	448.52
1 » 10	1.259	4 » 13	1.257	2	458.24	10	464.87
2 » 5	1.296	5 » 8	1.269	3	456.71	11	461.06
2 » 8	1.281	5 » 11	1.254	4	455.32	12	460.46
2 » 11	1.265	6 » 12	1.262	5	453.52	13	465.87
3 » 6	1.270	7 » 13	1.255	6	456.44	Mittel:	457.71
3 » 9	1.289	10 » 13	1.267	7	457.20		
3 » 12	1.264	Mittel:	1.269	8	453.49		

Für den Exponenten  $z$ , welcher bei beiden Versuchsreihen übereinstimmend ausfallen muss, hat sich nach dem Obigen ergeben:

aus Reihe I:  $z = 1.277$ ,

aus Reihe II:  $z = 1.269$ .

Mittel:  $z = 1.273$ .

III.

Ableitung der allgemeinen Formel.

14. Die erhaltenen Werthe für  $k$ ,  $k_1$ ,  $y$  und  $z$  der zur Berechnung der verschiedenen Versuchsreihen angewandten Formeln:

$$t = \frac{k}{C_J^y} \quad \text{und} \quad t = \frac{k_1}{(C_S \cdot C_J)^z}$$

können nun weiter benutzt werden, um die Constanten  $K$  und  $x$  eines Ausdrucks von der Form:

$$t = \frac{K}{C_S^x \cdot C_J^y}$$

abzuleiten, welcher für jede gewählte Concentration an schwefliger Säure und Jodsäure die Zeitdauer der Reaction berechnen lassen muss.

15. Zunächst ergibt sich der Exponent  $x$  aus:

$$y = 1.642 \quad \text{und} \quad z = 1.273,$$

indem man in den obigen Formeln  $C_J = C_S$  setzt. Dann erhält man die Gleichungen:

$$\frac{k_1}{(C_S \cdot C_S)^z} = \frac{K}{C_S^x \cdot C_S^y} \dots \dots \dots \quad (I)$$

oder

$$\frac{k_1}{C_S^{2z}} = \frac{K}{C_S^{x+y}} \dots \dots \dots \quad (II),$$

welche für jeden Werth von  $C_S$ , also auch für  $C_S = 1$  bestehen. Im letzteren Falle wird in Gleichung (II)  $k_1 = K$  und somit:  $2z = x + y$ , oder:

$$x = 2z - y$$

wonach sich ergibt:

$$x = 0.904.$$

16. Die Constante  $K$  kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, und zwar:

1) Aus den Versuchen über den Einfluss wachsender Jodsäuremengen auf eine constante Quantität schwefliger Säure. Da in der hierbei angewandten Formel  $t = \frac{k}{C_J^y}$  die Constante  $k$  den Theil  $\frac{K}{C_S^x}$

der allgemeinen Gleichung  $t = \frac{K}{C_S^x \cdot C_J^y}$  darstellt, so hat man:

$$K = k \cdot C_S^x.$$

Die vorhandenen drei Beobachtungsreihen führen zu folgenden Zahlen für  $K$ :

	$k$	$C_s$	$x$	$K$
Reihe I	210.00	· 2.781 <sup>0.904</sup>	=	529.40,
Reihe II	160.14	· 3.708 <sup>0.904</sup>	=	523.60,
Reihe III	161.97	· 3.708 <sup>0.904</sup>	=	529.59.

2) Aus den zwei Beobachtungsreihen über den Einfluss wechselnder Gesamtconcentration bei constantem Verhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure.

Bei der ersten Reihe war  $C_J = C_s$  und in diesem Falle ist die erhaltene Constante  $k_1' = K$ , somit:

$$K = 530.15.$$

Um aus der zweiten Reihe, bei welcher das Verhältniss

$$C_s : C_J = 1 : 1.4 \text{ oder } C_J = 1.4 C_s$$

bestand und  $k_1' = 457.71$  sich ergeben hatte, den Werth für  $K$  abzuleiten, ist, wenn man den Coefficienten 1.4 mit  $\alpha$  bezeichnet, zu setzen:

$$\frac{k_1'}{(C_s \cdot \alpha C_s)^z} = \frac{K}{C_s^z \cdot (\alpha C_s)^y}$$

Somit:

$$\frac{k_1'}{C_s^{2z} \cdot \alpha^z} = \frac{K}{C_s^{z+y} \cdot \alpha^y}$$

woraus, da  $2z = x + y$  ist, folgt:

$$K = k_1' \cdot \alpha^{y-z}$$

Es ergibt sich:

$$K = 457.71 \cdot 1.4^{0.969} = 518.21.$$

3) Ein durchschnittlicher Werth für die Constante  $K$  wird endlich am geeignetsten erhalten, wenn man dieselbe nach der Gleichung:

$$K = (C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642}) t$$

aus sämtlichen Beobachtungen berechnet und das Mittel nimmt. Mit Zugrundelegung der Reihen I und II der ersten und beider Reihen der zweiten Abtheilung ergab sich auf diese Weise:

$$K = 524.35.$$

17. Somit setze ich schliesslich zur Berechnung der Zeitdauer des Vorganges zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aus beliebig gewählten Concentrationen derselben die allgemeine Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642}} \text{ Sekunden,}$$

welche für die Temperatur 20° gilt.

Den Grad der Uebereinstimmung zwischen den hiernach berechneten Zeiten und den beobachteten lassen die folgenden Tabellen ersehen. 1)

1) Die Reihe I. 3 ist zur Berechnung der Constanten  $K$  nicht zugezogen worden, und es treten daher hier etwas grössere Abweichungen auf.

## Versuchsreihen der I. Abtheilung.

	Mischung No.	$C_s$	$C_r$	$t$		Beob. — Rech.
				Beobachtung	Rechnung	
Reihe 1.	1	2.781	2.226	55.98	55.90	+ 0.08
	2	»	2.504	45.40	46.08	— 0.68
	3	»	2.782	38.28	38.76	— 0.48
	4	»	3.060	32.59	33.15	— 0.56
	5	»	3.338	28.36	28.74	— 0.38
	6	»	3.616	24.44	25.20	— 0.76
	7	»	3.894	22.23	22.32	— 0.09
	8	»	4.172	20.04	19.93	+ 0.11
	9	»	4.450	17.80	17.93	— 0.13
	10	»	4.728	16.16	16.23	— 0.07
	11	»	5.006	14.67	14.77	— 0.10
	12	»	5.562	12.24	12.43	— 0.19
	13	»	6.117	10.50	10.63	— 0.13
	14	»	6.673	9.08	9.22	— 0.14
	15	»	6.950	8.35	8.62	— 0.27
	16	»	7.228	8.00	8.08	— 0.08
	17	»	7.783	7.07	7.16	— 0.09
	18	»	8.338	6.20	6.39	— 0.19
	19	»	8.893	5.55	5.75	— 0.20
	20	»	9.448	5.08	5.21	— 0.13
Reihe 2.	1	3.708	1.855	58.77	58.14	+ 0.63
	2	»	2.226	43.54	43.10	+ 0.44
	3	»	2.597	33.83	33.47	+ 0.36
	4	»	2.967	27.08	26.89	+ 0.19
	5	»	3.338	22.66	22.16	+ 0.50
	6	»	3.709	18.95	18.64	+ 0.31
	7	»	4.450	14.15	13.82	+ 0.33
	8	»	5.191	11.03	10.73	+ 0.30
	9	»	5.561	9.82	9.59	+ 0.23
	10	»	5.932	8.94	8.62	+ 0.32
	11	»	6.302	8.11	7.81	+ 0.30
	12	»	6.672	7.28	7.11	+ 0.17
	13	»	7.042	6.76	6.50	+ 0.26
	14	»	7.412	6.16	5.98	+ 0.18
	15	»	8.893	4.52	4.43	+ 0.09

	Mischung No.	$C_s$	$C_l$	$t$		Beob. — Rech.
				Beobachtung	Rechnung	
Reihe 3.	1	3.708	1.855	58.77	58.14	+ 0.63
	2	»	1.979	52.89	52.28	+ 0.61
	3	»	2.102	47.84	47.35	+ 0.49
	4	»	2.226	43.55	43.10	+ 0.45
	5	»	2.349	39.86	39.46	+ 0.40
	6	»	2.473	36.68	36.26	+ 0.42
	7	»	2.597	33.83	33.47	+ 0.36

## Versuchsreihen der II. Abtheilung.

	Mischung No.	$C_s$	$C_l$	$t$		Beob. — Rech.
				Beobachtung	Rechnung	
Reihe 1.	1	2.226	2.226	68.78	68.36	+ 0.42
	2	2.385	2.385	57.75	57.35	+ 0.40
	3	2.568	2.568	47.49	47.51	— 0.02
	4	2.782	2.782	38.28	38.75	— 0.47
	5	3.035	3.035	30.96	31.05	— 0.09
	6	3.338	3.338	24.29	24.37	— 0.08
	7	3.709	3.709	18.95	18.63	+ 0.32
	8	4.172	4.172	13.83	13.81	+ 0.02
	9	4.767	4.767	9.81	9.84	— 0.03
	10	5.561	5.561	6.67	6.65	+ 0.02
Reihe 2.	1	1.855	2.597	62.35	62.59	— 0.24
	2	1.964	2.750	53.90	54.12	— 0.22
	3	2.087	2.921	46.07	46.38	— 0.31
	4	2.226	3.116	38.99	39.35	— 0.36
	5	2.384	3.338	32.62	33.03	— 0.41
	6	2.568	3.595	27.19	27.35	— 0.16
	7	2.782	3.894	22.23	22.31	— 0.08
	8	3.034	4.248	17.69	17.88	— 0.19
	9	3.337	4.672	13.94	14.03	— 0.09
	10	3.708	5.191	10.90	10.73	+ 0.17
	11	4.171	5.839	8.02	7.95	+ 0.07
	12	4.766	6.672	5.71	5.66	+ 0.05
	13	5.558	7.781	3.91	3.83	+ 0.08

Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich, lässt sich die Reactionszeit zwischen schwefliger Säure und Jodsäure innerhalb der angewandten Concentrationen in befriedigender Weise berechnen, indem die Abweichungen von den Beobachtungen in allen Fällen kleiner als 1 Secunde sind und durchschnittlich blos 1.4 pCt. betragen. Dass bei den Versuchsreihen I. 1 und 2 die Differenzen alle positiv, bei I.3 dagegen vorwiegend negativ sind, erklärt sich aus der Verschiedenheit der angewandten Jodsäurepräparate.

#### Mischungen mit langer Reactionsdauer.

18. Geht man zu Mischungen über, welche eine längere Reactionszeit als etwa 60 Secunden besitzen, so tritt der Fall ein, dass die nach der obigen Formel berechneten Werthe erheblich hinter den gefundenen zurückbleiben, und dies um so mehr, je grösser die Zeiten werden. Es ist zwar, wie bereits § 7 bemerkt wurde, unter jenen Verhältnissen schwer, den Endpunkt der Reaction genau festzustellen, weil die Bläuung der Flüssigkeit nur allmählig erfolgt; ausserdem haben kleine Unterschiede in der Zusammensetzung einer verlangten Mischung einen bedeutenden Einfluss auf die Dauer des Vorganges. Doch lässt sich derselbe wenigstens annähernd bestimmen, und so ist z. B. folgende Versuchsreihe ausgeführt worden, bei welcher  $C_s$  constant blieb und  $C_j$ , um immer längere Zeiten zu erzielen, abnehmen gelassen wurde.

Mischung No. 1.  $C_s = 2.783$ .  $C_j = 1.948$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 2.1 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Herstellung 1.

Angewandt: 0.1265 g SO<sub>2</sub> + 0.2431 g HJO<sub>3</sub> + 711.2 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 70.2 — 69.8. (L.)

Herstellung 2.

Angewandt: 0.1157 g SO<sub>2</sub> + 0.2224 g HJO<sub>3</sub> + 650.6 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 71.6 — 71.5. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 70.8 Sec.

Mischung No. 2.  $C_s = 2.783$ .  $C_j = 1.670$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 1.8 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Angewandt: 0.1159 g SO<sub>2</sub> + 0.1909 g HJO<sub>3</sub> + 651.5 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 91.8 — 92.0 — 92.4 — 92.3. (A.)

Mittel: 92.1 Sec.

Mischung No. 3.  $C_s = 2.783$ .  $C_J = 1.391$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 1.5 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Angewandt: 0.1304 g SO<sub>2</sub> + 0.1790 g HJO<sub>3</sub> + 733.1 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 124.4 — 123.5 — 123.9. (L.)

Mittel: 123.9 Sec.

Mischung No. 4.  $C_s = 2.783$ .  $C_J = 1.113$ .

Molekularverhältniss: 3 SO<sub>2</sub> : 1.2 HJO<sub>3</sub> : 60000 H<sub>2</sub>O.

Herstellung 1.

Angewandt: 0.0983 g SO<sub>2</sub> + 0.1079 g HJO<sub>3</sub> + 552.4 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 187.0 — 186.8 — 186.6 — 186.7. (L.)

Herstellung 2.

Angewandt: 0.1092 g SO<sub>2</sub> + 0.1199 g HJO<sub>3</sub> + 613.9 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 189.6 — 188.4. (L.)

Herstellung 3.

Angewandt: 0.1304 g SO<sub>2</sub> + 0.1432 g HJO<sub>3</sub> + 733.1 g H<sub>2</sub>O.

Beob. Zeit: 195.1 — 195.2. (L.)

Mittel aller Bestimmungen: 190.3 Sec.

r diese Mischungen genügt die Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642}} \dots \dots \dots \text{(I)}$$

nicht mehr, indem sie zu kleine Werthe liefert. Aus den auftretenden Differenzen lassen sich dann aber leicht Glieder einer Reihe von der Form:  $f(x) = \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \dots$  berechnen, welche näheren Anschluss an die Beobachtungen liefern. So können, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, von den obigen Mischungen wenigstens die drei ersten genügend durch den Ausdruck:

$$t = \frac{524.35}{C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642}} + \frac{70.0}{(C_s^{0.904} \cdot C_J^{1.642})^2} \dots \dots \text{(II)}$$

dargestellt werden, während für längere Reactionszeiten noch weitere Glieder zugezogen werden müssen.

Mischung No.	$C_s$	$C_J$	$t$ beobachtet Sec.	$t$ berechnet nach Formel I	Beob.—Rech.	$t$ berechnet nach Formel II	Beob.—Rech.
1	2.783	1.948	70.8	69.6	—1.2	70.8	0.0
2	2.783	1.670	92.1	89.6	—2.5	91.6	—0.5
3	2.783	1.391	123.9	120.9	—3.0	124.6	+0.7
4	2.783	1.113	190.3	174.4	—16.9	182.1	—8.2

## Mischungen ohne Jodabscheidung.

19. Bezüglich der erhaltenen Formel (I) ist noch auf einen weiteren Umstand aufmerksam zu machen. Wie schon § 2 mitgeteilt, tritt die Jodabscheidung nur dann ein, wenn mehr als 1 Mol.  $\text{HJO}_3$  auf 3 Mol.  $\text{SO}_2$  in der Mischung vorkommt, oder also (wie es bei allen Versuchen der Fall war)  $C_s < 3 C_J$  ist. Mit dem Kleinerwerden dieser Differenz verlängert sich die Reaktionsdauer, und wenn  $C_s = 3 C_J$  genommen wird, findet gar kein Freiwerden von Jod mehr statt; es ist also scheinbar die Zeit unendlich lang geworden. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist, vielmehr der Vorgang in der durch die Formel berechneten Zeit sein Ende erreicht, obgleich das Kennzeichen des letzteren, die auftretende Bläuung, unter diesen Umständen ausbleibt; ebenso tritt eine beschränkte Reaktionsdauer auf, wenn  $C_s > 3 C_J$  gewählt wird. Stellt man solche Mischungen dar und nimmt die Concentrationen beider Substanzen derart, dass eine längere Reaktionsdauer eintreten muss, so lässt sich nachweisen, dass in allen Fällen eine allmähliche Abnahme der schwefligen Säure in der Flüssigkeit stattfindet. Zu diesem Behufe braucht man nur nach dem Zusammengiessen der beiden Lösungen in gewissen Zeitintervallen gleiche Volume der Mischung abzumessen und mit verdünnter alkoholischer Jodlösung zu titrieren; selbstverständlich müssen diese Operationen möglichst rasch ausgeführt werden, weil die Zersetzung während der Dauer derselben fortschreitet. So wurden beispielsweise folgende Gemenge hergestellt (Temp. 20°):

Mischung	Verhältniss	Angewandte Concentrationen		Berechnete Reaktionsdauer
I	$C_s < 3 C_J$	$C_s = 4.8$	$C_J = 1.8$	48.4 Sec.
II	$C_s = 3 C_J$	› 4.8	› 1.6	58.7 ›
III	$C_s > 3 C_J$	› 4.8	› 1.4	— ›

In Mischung I trat die Jodabscheidung in der berechneten Zeit ein (beobachtet 49.0 Sec.). Bei II bewirkte nach Verfluss von 60 Sec. ein Tropfen alkoholischer Jodlösung sofort Bläuung der stärkehaltigen Flüssigkeit, die schweflige Säure war also verschwunden. Beim dritten Versuche wurden nach dem Momente des Vermischens in Zeiten von ungefähr:

25            50            80            150            240 Sec.

für ein gleiches Maass Flüssigkeit bei sehr rascher Titrirung an Jodlösung verbraucht:

8            4            1            0.8            1 ccm,

woraus hervorgeht, dass nach Verfluss von 80 Sec. die überschüssige Menge schwefliger Säure constant geworden und der Process vollendet war.

Somit zeigt sich, dass die Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_S^{0.604} \cdot C_J^{1.642}}$$

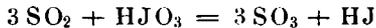
für alle Verhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure, bei welchen  $C_S$  kleiner oder gleich  $3 C_J$  ist, die wirkliche Reaktionsdauer angibt und dieselbe demnach einen dem wahren Gesetze jedenfalls sehr nahe kommenden Ausdruck darstellt. Sie gilt genau für Reaktionszeiten bis zu etwa 60 Sec., und muss für die Fälle längerer Dauer, wie § 18 erwähnt, durch angefügte Glieder berichtigt werden.

Was die Reaktionsdauer in den Fällen betrifft, wo  $C_S > 3 C_J$  ist, so lässt sich dasselbe nicht bestimmen, da man kein Kennzeichen der Beendigung des Processes hat; wie der oben angegebene Versuch nachweist, ist nur eine ganz ungefähre Schätzung möglich. Es wäre denkbar, dass mit der Vermehrung der schwefligen Säure eine Abnahme der Zeit erfolgt, in welchem Falle die längste Dauer dem Verhältnisse  $C_S = 3 C_J$  zukommen müsste.

#### Mögliche Bedeutung der Exponenten $x$ und $y$ .

**20.** Wie die Formel zeigt, steht die Annahme mit den Beobachtungen im Einklange, dass die beiden activen Körper mit dem Product ihrer Massen<sup>1)</sup> (Anzahl Molekulargewichte in der Volumeneinheit) in Wirkung treten, d. h. die Reaktionsdauer bestimmen. Aber die betreffenden Concentrationen sind in gewisse Potenzen zu erheben, und es handelt sich nunmehr darum, die Bedeutung der erhaltenen Exponenten zu erörtern.

Bekanntlich ist das zwischen verschiedenen gasförmigen (oder gelösten) Körpern, welche eine umkehrbare Reaction eingehen, sich herstellende chemische Gleichgewicht ebenfalls bedingt durch das Product der beiderseitigen Massen, wobei, wenn an der Umsetzung sich die Substanzen mit ungleichen Molekülzahlen betheiligen, diese letzteren als Exponenten an die betreffenden Concentrationen treten. Nach dieser ursprünglich von den HHrn. Guldberg und Waage<sup>2)</sup> gegebenen Darstellung würde somit, wenn z. B. die Reaction:



<sup>1)</sup> Die etwaige Annahme, dass statt des Productes der Concentrationen die Summe derselben die Zeitdauer bestimme, lässt sich mit den Versuchsergebnissen nicht in Einklang bringen.

<sup>2)</sup> C. M. Guldberg und P. Waage, Ueber die chemische Affinität. Journal f. prakt. Chemie (2) 19, 69. — S. ferner J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884. p. 124.

eine umkehrbare wäre, das in einer Lösung eintretende Gleichgewicht der Massen sich durch die Beziehung:

$$\frac{C_{SO_2}^3 \cdot C_{HJ}^1}{C_{SO_2}^3 \cdot C_{HJO_2}} = \text{Const.} \quad \dots \quad (\text{A})$$

ausdrücken.

In neuester Zeit ist nun aber von Hrn. van't Hoff<sup>1)</sup> auf Grund theoretischer (thermodynamischer) Betrachtungen der Nachweis geführt worden, dass bei Umsetzungen, welche in verdünnten Lösungen vor sich gehen, zu den obigen Exponenten bei jedem Körper noch ein weiterer,  $i$ , hinzutritt, welcher die Wirkung zwischen den Substanzmolekülen und dem Wasser in Rechnung bringt. Die obige Gleichung ändert sich hiernach um in:

$$\frac{C_{SO_2}^{3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJ}^{i_{HJ}}}{C_{SO_2}^{3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJO_2}^{i_{HJO_2}}} = \text{Const.} \quad \dots \quad (\text{B})$$

Die Werthe der Exponenten  $i$  lassen sich aus allen denjenigen Beobachtungen ableiten, welche die Grösse der Anziehung der verschiedenen Körpermoleküle auf das Wasser zum Ausdruck bringen. Hr. van't Hoff hat dieselben für eine ganze Anzahl von Verbindungen berechnet aus vorhandenen Versuchen über:

1. die Verminderung der Dampftension des Wassers durch gelöste Stoffe,
2. dem osmotischen Druck von Lösungen<sup>2)</sup> bzw. den isotonischen Coëfficienten des Hrn. de Vries<sup>3)</sup>,
3. die Gefrierpunkterniedrigung des Wassers durch gelöste Substanzen, und
4. für Gase mit Hülfe des Löslichkeitsgesetzes.

Alle diese Wege führten zu meist gut übereinstimmenden Zahlen, welche bei vielen Substanzen nahe an 1 liegen, aber auch bis gegen 3 sich erheben können.

Es handelte sich nun um die Frage, ob die aus den Versuchen über die Reactionsdauer zwischen schwefliger Säure und Jodsäure für diese Körper erhaltenen Exponenten  $x = 0.904$  und  $y = 1.642$  in einem Zusammenhange stehen mit

1) J. H. van't Hoff, L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué. — Archives Néerlandaises T. XX, p. 1. 1885.

2) S. besonders W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

3) H. de Vries, Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft (Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaft. Botanik Bd. 14, S. 427. 1884).

den Constanten  $i$  der van't Hoff'schen Formel für das chemische Gleichgewicht.

21. Was zunächst die Jodsäure betrifft, so habe ich, da bis jetzt in keiner der genannten Richtungen Versuche mit diesem Körper angestellt worden sind, einige Bestimmungen über die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen ausgeführt, und zwar nach dem von Hrn. Rüdorff<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren, wobei ein Thermometer angewandt wurde, welches hundertstel Grade schätzen liess. Bekanntlich ist nach den Untersuchungen der HHrn. Rüdorff, de Coppet, Raoult u. A. die Gefrierpunkts-Erniedrigung ( $E$ ) nahezu proportional der auf 100 Th. Wasser zugesetzten Anzahl Theile Substanz ( $p$ ). Multiplicirt man die Constante  $\frac{E}{p}$  mit dem Molekulargewicht ( $M$ ) des Körpers ( $HJO_3 = 175.42$ ), so lässt sich, wie Hr. van't Hoff zeigt, aus der erhaltenen molekularen Erniedrigung der Werth von  $i$  ableiten, wenn man dieselbe theilt durch 18.5, d. h. der durch Rohrzucker bewirkten molekularen Erniedrigung, für welche Substanz sich aus dem osmotischen Druck mit Sicherheit  $i = 1$  ergeben hat. In Betreff des Nähern muss auf die genannte Abhandlung verwiesen werden. Die Versuche führten zu folgenden Zahlen:<sup>2)</sup>

	1.	2.	3.	4.	5.
$p$	2.009	4.007	5.013	8.012	10.019
$E$	0.35 <sup>0</sup>	0.69 <sup>0</sup>	0.85 <sup>0</sup>	1.05 <sup>0</sup>	1.30 <sup>0</sup>
$E/p$	0.1742	0.1722	0.1695	0.1315	0.1298
$M(E/p)$	30.52	30.21	29.73	23.07	22.77
$M(E/p)/18.5 = i$	1.650	1.633	1.607	1.247	1.231

Es zeigt sich hiernach, dass die molekularen Gefrierpunkts-Erniedrigungen und damit die Werthe von  $i$  mit steigender Jodsäuremenge allmählig etwas abnehmen, wie dies auch bei vielen anderen Körpern schon beobachtet worden ist. Als die richtigsten Zahlen sind diejenigen anzusehen, welche aus den verdünntesten Lösungen sich ableiten, da hier die gegenseitige Anziehung der Substanzmoleküle verschwindet, und in diesen Fällen haben die obigen Beobachtungen ergeben:

$$i_{HJO_3} = 1.650 - 1.633 - 1.607$$

1) F. Rüdorff, Pogg. Ann., Bd. 114 S. 67—69. 1861.

2) Nachträglich bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass eine Bestimmung von Raoult (Ann. chim. phys. (VI) 2.101 — 1884) über die molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung durch Jodsäure vorliegt, welche 24,0 ergeben hatte. Diese Zahl ordnet sich zwischen die obigen Versuche No. 3 und 4 ein.

Aus den Versuchen über die Reaktionsdauer und zwar den Beobachtungsreihen der ersten Abtheilung folgte, wie früher nachgewiesen, für Jodsäure der Werth des Exponenten:

$$y_{HJO_3} = 1.627 - 1.657 - 1.641 \quad \text{Mittel: } 1.642$$

welche Zahlen mit den vorstehenden so übereinstimmen, dass bei dieser Substanz die Identität der auf die beiden Arten erhaltenen Constanten wohl kaum bezweifelt werden kann.

**22.** Für die schweflige Säure hat Hr. van't Hoff aus einer Angabe von Raoult<sup>1)</sup>  $i = 1.03$  berechnet. Ich habe ebenfalls die Gefrierpunkts-Erniedrigung des Wassers durch diese Substanz zu bestimmen versucht, allein wie sich zeigte, war es nicht möglich, einen etwas länger andauernden Thermometerstand während der Eisbildung zu erhalten. Es ergaben sich ( $M = 63.9$  gesetzt) folgende Resultate:

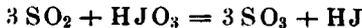
<i>p</i>	1. 1.116		2. 2.245			
<i>E</i>	0.30	bis	0.35 <sup>0</sup>	0.70	bis	0.80 <sup>0</sup>
<i>E/p</i>	0.2688	»	0.3136	0.3118	»	0.3563
<i>M(E/p)</i>	17.18	»	20.04	19.92	»	22.77
<i>M(E/p)/18.5 = i</i>	0.93	»	1.08	1.08	»	1.23

Die chemischen Zeitbestimmungen (Beobachtungsreihen der 2. Abtheilung) hatten den für das Product ( $C_S \cdot C_J$ ) geltenden Exponenten  $z = 1.277$  und  $1.269$  ergeben. Hieraus folgt, wie früher mitgetheilt, der zur schwefligen Säure gehörige Exponent  $x$  aus der Beziehung  $x = 2z - y$ , somit:

$$x = 0.912 \quad \text{und} \quad 0.896. \quad \text{Mittel } 0.904.$$

Also auch hier finden sich die Grössen  $i$  und  $x$  zusammenfallend, wenn auch in Folge der Unsicherheit in der Eispunktsbestimmung nicht in so nahem Grade, wie es bei der Jodsäure der Fall war.

**23.** Das obige für die schweflige Säure erhaltene Resultat steht aber nicht im Einklang mit der früher bei Aufstellung der Gleichgewichtsformel (B) gemachten Annahme, dass zufolge der Reaktionsgleichung:



die beiden ersteren Körper mit dem durch das Product:

$$C_{SO_2}^{3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJO_3}^{i_{HJO_3}}$$

dargestellten Menge in Wirkung treten, bez. die Reaktionsdauer be-

<sup>1)</sup> F. M. Raoult, Compt. rend. T. 95 p. 1030. — 1882.

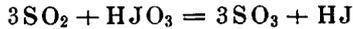
stimmen. Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem aus den Zeitmessungen gefundenen:

$$C_{SO_2}^x \cdot C_{HJO_3}^y = C_{SO_2}^{0.904} \cdot C_{HJO_3}^{1.642},$$

so ist:

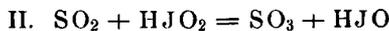
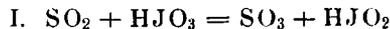
$$x = 3 \cdot i_{SO_2}, \text{ und } y = i_{HJO_3}$$

und hiernach wäre zu erwarten, dass die letzteren Versuche für  $x$  den Werth 3 (0.93 bis 1.08) = 2.79 bis 3.24 liefern würden. Wie oben gezeigt, ergab sich aber  $x = i_{SO_2}$ , ebenso wie auch bei der Jodsäure  $y = i_{HJO_3}$  erhalten wurde. Da die Constanten  $i$  für 1 Mol. der Körper gelten, so lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass bei der Reaction zwischen den beiden Substanzen nur je 1 Mol. derselben theilnimmt, und also nicht, wie es die Gleichung:



verlangt, stets ein gleichzeitiges Zusammentreffen von 3 Mol.  $SO_2$  und 1 Mol.  $HJO_3$  stattfinden muss, damit die Zersetzung erfolgt. In der That wird, wenn in einer grossen Wassermenge eine geringe Anzahl activer Moleküle vertheilt sind, offenbar derjenige Fall bei weitem am häufigsten vorkommen, wo bloss 2 derselben, entweder gleichartige oder verschiedene zum Zusammenstoss gelangen. Unter diesen Umständen ist das Erscheinen der Exponenten  $i$  am reinsten zu erwarten, während wenn die Flüssigkeiten concentrirter sind, die Möglichkeit des Eintrittes multimolekularer Reactionen sich vermehrt und dann die Werthe für  $i$  eine Trübung erleiden.<sup>1)</sup>

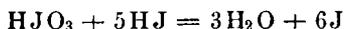
**24.** Betrachtet man nun aber den Zersetzungsprocess zwischen schwefliger Säure und Jodsäure als bimolekular verlaufend, so ist nur denkbar, dass eine successive Reduction der letzteren Substanz durch die Vorgänge:



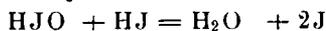
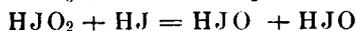
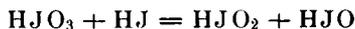
<sup>1)</sup> Wie mir Hr. van't Hoff mittheilt, hat sich bei der Umrechnung einer Anzahl bisheriger Beobachtungen über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen (wie derjenigen von Urech, Diese Berichte 17, 2165. 18, 94. — Fleury, Ann. chim. phys. (V) 7, 381. — Wilhelmy, Pogg. Ann. 81, 413 u. 499. — Gladstone und Tribe, Phil. Mag. (V) 17, 226. — Harcourt und Esson, Phil. Trans. 156, 193. — Ostwald, Journ. f. pract. Chem. 27, 1. 28, 449. — Hood, Phil. Mag. (V) 6, 371. S. 121 — u. A.) in eine Formel mit Exponenten nirgends eine Uebereinstimmung der letzteren mit den Grössen  $i$  der betreffenden Substanzen erkennen lassen. Dies kann jedoch seinen Grund darin haben, dass bei allen jenen Untersuchungen nie so grosse Verdünnungen angewandt wurden, wie in dem hier behandelten Falle.

stattfindet, welche alle nicht umkehrbar sind. Die intermediären Verbindungen  $\text{HJO}_2$  und  $\text{HJO}$ , welche der chlorigen und unterchlorigen Säure entsprechen, sind zwar bis jetzt nicht bekannt und vielleicht auch wegen leichter Zersetzlichkeit gar nicht darstellbar, aber dass ihre vorübergehende Bildung in dem obigen Prozesse möglich ist, dürfte nicht zu bezweifeln sein.<sup>1)</sup>

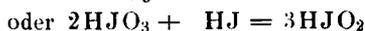
In gleicher Weise wäre es denkbar, dass die Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff nicht gemäss der Gleichung



nur dann eintritt, wenn in der Lösung 1 Mol.  $\text{HJO}_3$  und 5 Mol.  $\text{HJ}$  aufeinander treffen; es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass in sehr verdünnten Flüssigkeiten vorwiegend schon Zersetzungen zwischen zwei Molekülen, wie:



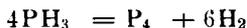
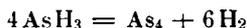
vor sich gehen. Ebenso dürften aber auch trimolekulare Prozesse, z B.



und andere nicht ganz ausgeschlossen sein, im Falle die Lösungen grössere Concentrationen besitzen.

Wahrscheinlich werden noch viele andere Reactionen, bei welchen die gewöhnliche chemische Gleichung die Wirkung mehrerer Moleküle aufeinander annimmt, in einer Reihe bloss bimolekularer Umsetzungen bestehen.

Die obigen Ausführungen schliessen sich ganz einer Ansicht über das Wesen chemischer Vorgänge an, welche schon früher Hr. van't Hoff<sup>2)</sup> geäussert hat, und zwar auf Grund von Versuchen<sup>3)</sup> über den zeitlichen Verlauf der Zersetzung des Arsenwasserstoffs und Phosphorwasserstoffs in der Hitze, wo sich zeigte, dass bei diesen Processen nicht gemäss den molekularen Gleichungen:



gleichzeitig 4 Moleküle aufeinander wirken können, sondern vielmehr ein Zerfall der einzelnen Moleküle stattfindet. Er bemerkt in Folge dessen »dass die grösste Zahl der chemischen Gleichungen nur die quan-

<sup>1)</sup> Wie bekannt, ist die Existenz dieser Verbindungen bereits wahrscheinlich gemacht (Gmelin-Kraut, I. 2, 289, 290). Es werden in meinem Laboratorium soeben weitere Versuche hierüber vorgenommen.

<sup>2)</sup> Etudes de dynamique chimique. S. 28.

<sup>3)</sup> ibid. S. 83—86.

titativen Relationen ausdrücken, dagegen von dem Mechanismus der Umwandlung eine ganz falsche Vorstellung geben, indem dieser meist viel einfacher ist und fast immer blos in einer uni- oder bimolekularen Transformation besteht.

Was schliesslich den Einfluss der Temperatur auf die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure betrifft, so hoffe ich darüber in einer weiteren Mittheilung berichten zu können.

### 278. Paul Julius: Ueber die Zusammensetzung des Magdalarothes.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Magdalaroth oder Naphtalinroth war nächst dem Martiusgelb der erste vom Naphtalin derivirende Farbstoff, der in den Handel gebracht wurde und der gleich bei seinem Erscheinen die Aufmerksamkeit des chemischen Publikums durch die prächtige Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung auf sich zog.

A. W. Hofmann hat eine Untersuchung dieses neuen Farbstoffes vorgenommen und hat die Resultate derselben in zwei Abhandlungen im zweiten Bande <sup>1)</sup> dieser Berichte niedergelegt.

In diesen Arbeiten stellt Hofmann die Bildung des Magdalarothes der des sogenannten Azodiphenylblaus an die Seite und reiht es dadurch in die Rosanilingruppe ein, glaubte doch Hofmann durch die Analyse gefunden zu haben, dass das Naphtalinroth in allen seinen Salzen ein Molekül Wasser zurückhält, welches durch Trocknen bei 100° nicht zu entfernen ist und nahm darauf hin auch in der freien Base ein Molekül Wasser an, wodurch eine weitere Aehnlichkeit mit dem Rosanilin entstand.

Die Zusammensetzung der freien Base wurde somit durch die Formel:  $C_{30}H_{21}N_3, H_2O$  und die des Naphtalinrothes durch:



ausgedrückt.

Seit diesen, vor fast zwei Decennien angestellten Versuchen ist zur Aufklärung der Zusammensetzung des Magdalarothes nichts unternommen worden.

<sup>1)</sup> S. 374 und S. 412.