Zur Kenntnis der Polymolybdate II.

Einwirkung des Jodid-Jodat-Gemenges auf Ammonmolybdat.

Von

J. SAND und F. EISENLOHR.

In der vorhergehenden Untersuchung sind elektrochemische Messungen mitgeteilt, die einen Einblick in den Dissoziationszustand einer wässrigen Lösung des käuflichen Ammonpolymolybdats gewährt haben. Es liefs sich zeigen, dafs in einer Lösung des Salzes $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} + 7\text{H}_2\text{O}$ eine hydrolytische Spaltung anzunehmen ist, die aber nicht Orthomolybationen, sondern die Anionen $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ eines neuen, weniger komplizierten Polymolybdats liefert. In der folgenden chemisch kinetischen Arbeit wurde nun das Auftreten des hydrolytischen Gleichgewichtes

auf einem ganz anderen, von den elektrischen Messungen unabhängigen Wege neuerdings sicher gestellt, und es konnte die angenommene Molekularformel des Zwischenmolybdatanions bestätigt, vor allem aber der Zahlenwert der Konstanten des obigen Gleichgewichtes

$$K_1 = \frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} \quad (2)$$

berechnet worden. Dieselbe Methode, die in der vorhergehenden Arbeit über Chromate und Dichromate dazu gedient hatte, die hydrolytische Spaltung des Dichromations quantitativ zu untersuchen, führte auch hier zum Ziel. Mischt man die Lösungen der drei Salze käufliches Ammonmolybdat, Kaliumjodid und Kaliumjodat zusammen, so wird freies Jod gebildet, zunächst mit relativ grosser, dann aber mit rasch kleiner werdender Reaktionsgeschwindigkeit.

Das kinetische Bild des Gesamtvorganges konnte auch hier in einer Integralformel zusammengefaßt werden, deren experimentell festgestellte Konstante dann die gewünschte Hydrolysenkonstante K_1 lieferte.

In einer Ammonpolymolybdatlösung, die gleichzeitig Jodid und Jodat enthält, werden sich folgende Vorgänge abspielen.

Die hydrolytische Spaltung des Anions $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ erteilt nach Gleichung (1) der Lösung eine bestimmte, wenn auch geringe Wasserstoffionenkonzentration, und es wird nun die Reaktion

mit einer Geschwindigkeit einsetzen, die den eben vorhandenen Werten von $[\text{H}^+]$, $[\text{J}']$ und $[\text{JO}_3']$ entspricht. Durch diese Jodbildung verschwinden nun Wasserstoffionen, das Gleichgewicht (1) verschiebt sich nach rechts, indem neue H^+ -Ionen nach der Gleichung

nachgeliefert werden. Zusammengezogen wird also die stöchiometrische Umsetzungsgleichung

erhalten. Je mehr also die Jodbildung fortschreitet, desto mehr wird die Menge des Zwischenanions $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ sich auf Kosten der ursprünglichen Anionart vermehren, und die Konzentration der Wasserstoffionen wird immer kleiner werden, weil sie immer nach der Gleichung (2) dem Werte

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1^{1/6} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]^{1/6}}{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^{1/2}}$$

entsprechen muß. Da nun also die Werte von $[\text{J}']$ und $[\text{JO}_3']$ infolge der Gesamtreaktion (3) abnehmen, und der Wasserstoffionenwert $[\text{H}^+]$ nach (3) und (2) mit fortschreitender Jodbildung immer kleiner wird, so muß die Geschwindigkeit der Jodbildung rasch abnehmen, weil in jedem Augenblicke die oft bestätigte DUSHMANSche Differentialgleichung

$$\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = k[\text{H}^+]^2[\text{J}']^2[\text{JO}_3'] \quad (4)$$

gültig bleibt.

In einer Lösung sei im Momente der Mischung ($t = 0$)

$$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]_0 = A; [\text{JO}_3']_0 = B; [\text{J}']_0 = C \text{ (g-Mol/Liter).}$$

Nach t Min. haben sich x g-Mol/Liter J_2 , oder exakter ausgedrückt, x g-Mol/Liter J_3' gebildet, in diesem Zeitmomente gelten dann nach Gleichung (3) und bei Berücksichtigung des Nebenprozesses $3J_2 + 3J' = 3J_3'$ die Zeitkonzentrationen

$$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]_t = A - \frac{1}{3}x; [\text{JO}_3']_t = B - \frac{1}{3}x; [J']_t = C - \frac{8}{3}x;$$

$$[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]_t = \frac{2}{3}x.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration läßt sich dann nach Maßgabe von (2) berechnen, es wird

$$[\text{H}]_t^2 = \frac{K_1^{1/2} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]_t^{1/2}}{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]_t^{2/2}} = \frac{K_1^{1/2} (A - \frac{1}{3}x)^{1/2}}{(\frac{2}{3}x)^{2/2}}.$$

Wieder wählt man die Ausgangskonzentrationen A, B, C , über die man ja frei verfügen kann, im Interesse der nachfolgenden Integration möglichst günstig, nämlich so, daß $3A = 3B = \frac{3}{8}C = D$ wird, dann ergibt Einsetzen in (4) die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot (\frac{1}{3})^{1/2} \cdot (\frac{8}{3})^{2 \cdot 1/2}}{(\frac{2}{3})^{2/2}} \frac{(D-x)^{1/2}(D-x)^3}{x^{2/2}} =$$

$$\frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{2/2} \cdot 3^{8/2}} \frac{(D-x)^{10/2}}{x^{2/2}}.$$

Setzt man noch

$$\frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{2/2} \cdot 3^{8/2}} = k', \quad (5)$$

so wird

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(D-x)^{10/2}}{x^{2/2}}, \quad (6)$$

die nun experimentell zu bestätigende Differentialgleichung.

Das Auftreten gebrochener Potenzen zieht natürlich eine etwas schleppende Integralformel nach sich. Man setzt $D-x=y$, wonach $k' \cdot dt = -dy \frac{(D-y)^{2/2}}{y^{10/2}}$ wird. Zerlegt man nun $(D-y)^{2/2}$ nach dem binomischen Satze in eine unendliche Reihe von Summanden, die man einzeln mit $y^{10/2}$ dividiert, so folgt durch Integration

$$\frac{3}{7} D^{7/2} y^{-7/2} - \frac{1}{2} D^{-1/2} y^{-4/2} - \frac{1}{3} D^{-4/2} y^{-1/2} + \frac{2}{27} D^{-7/2} y^{2/2} + \frac{7}{405} D^{-10/2} y^{5/2} +$$

$$\frac{7}{972} D^{-13/2} y^{8/2} + \frac{7}{155520} D^{-16/2} y^{11/2} + \dots = k' t + \text{konst.}$$

Man setzt nun noch den gemeinsamen Faktor $D^{-1/2}$ vor eine gemeinsame Klammer, führt die Nullbedingung ($t = 0, y = D$) ein und erhält als Schlufsformel

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{D^{1/2}} \left[\frac{3}{7}(\bar{z}^{7/2} - 1) - \frac{1}{2}(\bar{z}^{4/2} - 1) - \frac{1}{3}(\bar{z}^{1/2} - 1) + \frac{2}{7}(\bar{z}^{-2/2} - 1) + \frac{7}{105}(\bar{z}^{-5/2} - 1) + \frac{7}{572}(\bar{z}^{-8/2} - 1) + \frac{7}{185570,5}(\bar{z}^{-11/2} - 1) \right], \text{ [Formel I]}$$

wenn man der Einfachheit halber den Wert $\frac{D}{D-x} = \frac{D}{y} = z$ setzt.

Die Berechnung von k' aus zusammengehörigen Werten von t und x der Versuche nach der obenstehenden Formel I ist nun zwar ziemlich zeitraubend, trotzdem man die noch folgenden Glieder mit $z^{-14/2}$, $z^{-17/2}$ usw. vernachlässigen kann, die Reihe ist bei $z^{-11/2}$ schon genügend konvergent geworden. Die Berechnungen haben aber ergeben, daß Formel I das experimentell gefundene Feld $\frac{dx}{dt} = f(t, D)$ in vorzüglicher Weise zum Ausdruck bringt, die berechneten k' -Werte zeigen in den einzelnen Versuchsreihen sehr gute Konstanz, jedenfalls aber keinen merklichen Gang, und auch die für verschiedene D -Werte gefundenen k' -Zahlen zeigen untereinander genügende Übereinstimmung. Durch die folgenden Versuche wird also der oben gegebene Ansatz vollkommen bestätigt und damit ist das Auftreten eines Zwischenmolybdat $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$ (Zusammensetzung und Molekulargewicht) neuerdings bewiesen.

Die kinetischen Versuche.

Zu den folgenden Versuchen dienten drei Lösungen folgender Zusammensetzung.

1. Ammoniumpolymolybdatlösung: 61.34 g $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 2114$) in 1 l. Da das Salz etwas verwittert war, so ist nach der Analyse $A' = 0.02936 \frac{\text{Mol Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}}{\text{Liter}}$

2. Kaliumjodatlösung: 14.47 KJO_3 ($M = 214.1$) in 1 l. Daher $B = 0.06761 \frac{\text{Mol KJO}_3}{\text{Liter}}$.

3. Kaliumjodidlösung: 88.52 g KJ ($M = 166.1$) in 1 l. Daher $C' = 0.533 \frac{\text{Mol KJ}}{\text{Liter}}$.

Die Konzentration B' und C' sind jodometrisch und gewichtsanalytisch kontrolliert. Um die oben abgeleitete Formel I anwenden zu können, ist es notwendig, daß die Anfangskonzentrationen der drei wirksamen Stoffe in dem durch die erweiterte Gleichung (3)

gegebenen Molenverhältnis stehen.

$v_1 = 1000$ ccm Polymolybdatlösung enthalten $A' = 0.02936$ Mol, sie müssen also mit soviel ccm KJO_3 - und KJ -Lösung (v_2 und v_3) gemischt werden, daß

$$\frac{v_2}{1000} \cdot 0.06761 = 0.02936; \quad \frac{v_3}{1000} \cdot 0.533 = 8 \cdot 0.02936 \text{ wird.}$$

Man findet $v_2 = 434$ ccm, $v_3 = 441$ ccm.

Mischt man also 30.0 ccm Molybdatlösung mit $0.434 \cdot 30 = 13.03$ ccm KJO_3 -Lösung und mit $0.441 \cdot 30 = 13.23$ ccm KJ -Lösung und einer beliebigen Menge Wasser, so ist in der gemischten Lösung stets die Beziehung

$$3A = 3B = \frac{3}{8}C = D$$

erfüllt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden nun zunächst Molybdat, Jodat und Wasser in den berechneten Volumverhältnissen zusammen-gemischt; wenn die Mischung im Thermostaten die Temperatur 25.0° angenommen hatte, wurde das berechnete Volum der ebenfalls auf 25° vorgewärmten Jodidlösung zugefügt. Sofort beginnt die Flüssigkeit sich braun zu färben, zu bestimmten Zeiten t , die von dem Momente des Hinzufügens der Jodidlösungen in Minuten gezählt werden, entnimmt man der Reaktionslösung 2.0 ccm mittels einer Kapillarpipette, deren Inhalt man sofort in ein größeres Volum reines Wasser ausbläst. Wurden für das in den 2 ccm enthaltene freie Jod (J_3') a ccm Thiosulfat der Normalität n verbraucht, so ist

$$x = \frac{a}{4} \cdot n \cdot \frac{\text{Mol J}_3'}{\text{Liter}}.$$

In den folgenden Versuchstabellen sind in den aufeinanderfolgenden Horizontalreihen die variierenden Werte von t , a , x und $\log \frac{D}{D-x} = \log z$ angegeben. Bei einem Teil der Tabellen sind auch die einzelnen Summanden $p(z-1)$ der Reihenformel I zahlenmäßig angegeben, um die Konvergenz der binomischen Reihe zu

zeigen, und um eine eventuelle Nachberechnung zu erleichtern. In einigen Fällen ist nur Summe der positiven und Summe aller Glieder der Reihe angegeben.

Die letzte Horizontalreihe enthält das Resultat, nämlich die Werte $k'' = D^{3/2} \cdot k'$, deren Konstanz die Richtigkeit des chemisch-kinetischen Ansatzes beweist.

Ta-

Versuch I. 30.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol., + 13.03 ccm KJO_3

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_0 = A = \frac{30}{56.26} \cdot 0.02936 = 0.01566 = B = \frac{1}{5} C.$$

Zeit t (Min.)	1.8	6.0	21	28	30.6	41
a ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm $x \cdot 10^3$	2.14	3.64	7.09	7.74	7.96	8.64
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	4.71	8.01	15.61	17.04	17.53	19.04
$+ \frac{3}{2} (z^{7/2} - 1)$	+0.1196	+0.2343	+0.6711	+0.7976	+0.8460	+1.0422
$- \frac{1}{2} (z^{5/2} - 1)$	-0.0755	-0.1415	-0.3565	-0.4115	-0.4320	-0.4995
$- \frac{1}{3} (z^{3/2} - 1)$	-0.012	-0.0213	-0.0480	-0.0540	-0.0563	-0.0630
$+ \frac{2}{5} (z^{-1/2} - 1)$	-0.0050	-0.0087	-0.0179	-0.0192	-0.0198	-0.0218
$+ \frac{1}{10} (z^{-3/2} - 1)$	-0.0028	-0.0046	-0.0085	-0.0091	-0.0093	-0.0101
$+ \frac{1}{7} (z^{-5/2} - 1)$	-0.0018	-0.0028	-0.0048	-0.0050	-0.0051	-0.0054
$+ 1850.5 (z^{-7/2} - 1)$	-0.0012	-0.0019	-0.0029	-0.0031	-0.0031	-0.0032
$k'' \cdot 10^3 \quad k'' = k' \cdot D^{3/2}$	11.8	8.9	10.8	10.6	10.4	10.7

Mittelwert: $k'' = 0.0104$

Ta-

Versuch II. 15.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol., + 6.51 ccm

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_0 = A = \frac{15}{38.1} \cdot 0.02936 = 0.01157 = B = \frac{1}{5} C.$$

Zeit t (Min.)	3.0	5.4	7.7	14.8	18.2	23.9
a ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm $x \cdot 10^3$	1.43	1.99	2.47	3.50	4.01	4.45
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	3.15	4.38	5.44	7.71	8.83	9.80
$+ \frac{3}{2} (z^{7/2} - 1)$	+0.1067	+0.1588	+0.2100	+0.3423	+0.4226	+0.5023
$- \frac{1}{2} (z^{5/2} - 1)$	-0.0677	-0.0987	-0.1280	-0.1992	-0.2400	-0.2790
$- \frac{1}{3} (z^{3/2} - 1)$	-0.01073	-0.0153	-0.0197	-0.0292	-0.0343	-0.0390
$+ \frac{2}{5} (z^{-1/2} - 1)$	-0.00456	-0.0064	-0.0080	-0.0114	-0.0132	-0.0147
$+ \frac{1}{10} (z^{-3/2} - 1)$	-0.00254	-0.0035	-0.0046	-0.0059	-0.0067	-0.0073
$+ \frac{1}{7} (z^{-5/2} - 1)$	-0.00161	-0.0022	-0.0026	-0.0035	-0.0039	-0.0042
$+ 1850.5 (z^{-7/2} - 1)$	-0.0011	-0.0015	-0.0018	-0.0023	-0.0025	-0.0027
$k'' \cdot 10^3 =$ $k' \cdot D^{3/2} \cdot 10^3$	6.14	6.02	5.89	6.13	6.31	6.59

Mittelwert: $k'' = 0.00635$;

Am Schlusse der Tabellen sind die Mittelwerte von k' berechnet, die natürlich von Versuch zu Versuch variieren, da D (die Verdünnung der Lösung) sinkt. Die aber dann berechneten Hauptkonstanten $k' = \frac{k''}{D^{3/2}}$ zeigen in neuer Bestätigung der Theorie bei allen Versuchen (nahe) den gleichen Mittelwert.

belle 1.

0.06761 Mol., +13.23 ccm KJ 0.533 Mol.

$D = 3A = 3B = \frac{3}{8}C = 0.04698$. Thiosulfat $n = 0.00881$; $x = a \cdot 0.002202$.

58 9.63	72 10.34	147 12.19	172 12.73	230 13.42	256 13.70	289 13.89	338 14.16
21.21	22.77	26.84	28.03	29.56	30.17	30.59	31.18
0.26030	0.28792	0.36785	0.40030	0.43686	0.44534	0.45733	0.47325
+1.3113	+1.580	+2.664	+3.253	+3.861	+4.460	+4.578	+5.100
-0.6135	-0.7100	-1.011	-1.209	-1.377	-1.462	-1.536	-1.638
-0.0739	-0.0823	-0.109	-0.120	-0.130	-0.135	-0.140	-0.144
-0.0244	-0.0265	-0.032	-0.034	-0.036	-0.037	-0.037	-0.038
-0.0109	-0.0116	-0.013	-0.013	-0.014	-0.014	-0.014	-0.014
-0.0059	-0.0060	-0.006	-0.006 ₆	-0.006 ₇	-0.006 ₇	-0.006 ₈	-0.006 ₈
-0.0035	-0.0035	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
10.0	10.2	10.0	10.8	10.6	10.9	10.0	9.6

$$k' = \frac{0.0104}{0.047^{3/2}} = 1.69.$$

belle 2.

KJO₃ 0.0676 Mol. +6.61 ccm KJ 0.533 Mol. +10.0 ccm H₂O

$D = 3A = 3B = \frac{3}{8}C = 0.03466$. Thiosulfat $n = 0.00881$; $x = a \cdot 0.002202$.

28.5 4.82	104.5 7.32	135 8.02	190 8.23	213 8.83	245 9.06	272 9.39	289 9.42
10.60	16.10	17.66	18.12	19.44	19.95	20.68	20.74
0.15853	0.27125	0.30938	0.32129	0.35742	0.37222	0.39432	0.39619
+0.5758	+1.412	+1.830	+1.980	+2.4956	+2.7373	+3.1368	+3.173
-0.3135	-0.650	-0.7925	-0.8410	-0.998	-1.068	-1.178	-1.1875
-0.0430	-0.077	-0.0893	-0.0933	-0.108	-0.113	-0.118	-0.1183
-0.0160	-0.0252	-0.0280	-0.0288	-0.0313	-0.0322	-0.0344	-0.0331
-0.0067	-0.0112	-0.0120	-0.0123	-0.0129	-0.0131	-0.0151	-0.0135
-0.0045	-0.0060	-0.0061	-0.0062	-0.0064	-0.0066	-0.0066	-0.0067
-0.0028	-0.0034	-0.0035	-0.035	-0.0940	-0.0036	-0.0037	-0.0036
6.64	6.12	6.67	6.60	6.22	6.12	6.54	6.26

$$k' = \frac{0.00635}{0.03466^{3/2}} = 1.69.$$

Ta-

Versuch III. 30.0 Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 cem KJO₃

$$\text{Daher } A = [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{107}]_0 = \frac{30}{96.26} \cdot 0.02936 = 0.00915 = B = \frac{1}{8} C.$$

Zeit t (Min.)	2.5	4.5	7.2	9.5	11.7	15.8
a cem Thiosulfatl. pro 2 cem $x \cdot 10^3$	0.73	1.19	1.49	1.70	2.01	2.38
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.02642	0.04374	0.05562	0.06397	0.07681	0.09258
$+\frac{3}{4}(z^{1/3}-1)$	+0.0656	+0.1153	+0.1491	+0.1757	+0.2190	+0.2760
$-\frac{1}{2}(z^{1/3}-1)$	-0.0420	-0.0730	-0.0930	-0.1085	-0.1330	-0.1645
$-\frac{1}{3}(z^{1/3}-1)$	-0.0070	-0.0115	-0.0147	-0.0167	-0.0203	-0.0243
$+\frac{3}{2}(z^{-2/3}-1)$	-0.0029	-0.0042	-0.0060	-0.0069	-0.0081	-0.0098
$+\frac{7}{9}(z^{-5/3}-1)$	-0.0017	-0.0027	-0.0033	-0.0038	-0.0044	-0.0052
$+\frac{7}{9}(z^{-5/3}-1)$	-0.0012	-0.0020	-0.0020	-0.0023	-0.0027	-0.0031
$+\frac{7}{1850.5}(z^{-11/3}-1)$	-0.0008	-0.0012	-0.0014	-0.0016	-0.0018	-0.0020
$k'' \cdot 10+3 \cdot k'' = k' \cdot D^{5/3}$	4.0	3.5	4.0	3.7	4.3	4.4

Mittel: $k'' = 0.00410$

Ta-

Versuch IV. 30.0 cem Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 cem KJO₃

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{107}]_0 = A = \frac{30}{116.26} \cdot 0.02936 = 0.007573 = B = \frac{1}{8} C.$$

Zeit t (Min.)	5.0	8.0	12.8	22.1
a cem Thiosulfatl. pro 2 cem $x \cdot 10^3$	0.80	1.13	1.51	1.99
	1.758	2.484	3.319	4.375
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.03502	0.05020	0.06861	0.09277
$+\frac{3}{4}(z^{1/3}-1)$	0.0887	0.1329	0.1912	0.2622
Summe aller Glieder	0.0139	0.0241	0.0406	0.0628
$k'' \cdot 10+3 \cdot k'' = k' \cdot D^{5/3}$	2.8	3.0	3.1	2.9

Mittelwert: $k'' = 0.00306$;

Ta-

Versuch V. 30.0 cem Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 cem KJO₃

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{107}]_0 = A = \frac{30.0}{136.3} \cdot 0.02936 = 0.006463 = B = \frac{1}{8} C.$$

Zeit t (Min.)	2.0	3.5	8.3	14.0	41.6
a cem Thiosulfatl. pro 2 cem $x \cdot 10+3$	0.30	0.41	0.77	1.12	1.98
	0.659	0.901	1.692	2.462	4.352
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.01496	0.02056	0.03953	0.05884	0.11025
$+\frac{3}{4}(z^{1/3}-1)$	0.03600	0.05014	0.1016	0.1594	0.3467
Summe aller Glieder	0.00478	0.00690	0.0168	0.0246	0.0943
$k'' \cdot 10+3 \cdot k'' = k' \cdot D^{5/3}$	2.4	2.0	2.0	1.8	2.2

Mittelwert: $k'' = 0.0245$;

belle 3.

0.0676 Mol. + 13.23 cem KJ 0.533 Mol. + 40.0 cem H₂O.

$D = 3A = 3B = \frac{3}{5}C = 0.02745$ Thiosulfat = $n = 0.00885$ normal. $x = a \cdot 0.00221$.

19.9	44.4	73.2	133.6	250	301	356	419
2.63	3.73	4.47	5.58	6.21	6.93	7.18	7.41
5.82	8.26	9.90	12.35	13.75	15.34	15.90	16.41
0.10348	0.15547	0.19426	0.25956	0.30182	0.35540	0.37596	0.39557
+0.3189	+0.5593	+0.7689	+1.300	+1.740	+2.464	+2.802	+3.161
-0.1870	-0.3060	-0.3995	-0.6095	-0.763	-0.989	-1.086	-1.184
-0.0277	-0.0423	-0.0527	-0.0735	-0.087	-0.1043	-0.111	-0.118
-0.0109	-0.0157	-0.0188	-0.0244	-0.027	-0.030	-0.032	-0.034
-0.0057	-0.0078	-0.0083	-0.0109	-0.012	-0.013	-0.013	-0.013
-0.0035	-0.0049	-0.0054	-0.0059	-0.006 ₂	-0.006 ₅	-0.006 ₆	-0.006 ₇
-0.0028	-0.0028	-0.0030	-0.0034	-0.0035	-0.0035	-0.0035	-0.003 ₆
4.2	4.1	3.9	4.3	3.4	4.3	4.3	4.3

$$k' = \frac{0.00410}{0.02745^{3/5}} = 1.64.$$

belle 4.

0.0676 Mol. + 13.23 cem KJ 0.533 Mol. + 60.0 cem H₂O.

$D = 3A = 3B = \frac{3}{8}C = 0.02272$. Thiosulfat $n = 0.0088$ normal $x = a \cdot 0.0022$.

34.4	61.4	99.2	132	239
2.43	3.23	4.02	4.24	5.14
5.342	7.100	8.84	9.32	11.30
0.11636	0.16301	0.21402	0.22931	0.29874
0.3725	0.6004	0.9249	1.040	1.705
0.0990	0.1994	0.362	0.423	0.815
2.9	3.2	(3.6)	3.2	3.4

$$k' = \frac{0.00306}{0.02272^{3/8}} = 1.68.$$

belle 5.

0.0676 Mol. + 13.23 cem KJ 0.533 + 80.0 cem H₂O.

Also $D = 3A = 3B = \frac{3}{8}C = 0.01939$. Thiosulfat = $n = 0.0088$; $x = a \cdot 0.0022$.

84.4	113.5	224.3	273.1	317	362	390
3.00	3.13	4.06	4.36	4.46	4.53	4.68
6.57	6.88	8.92	9.58	9.80	9.96	10.29
0.17961	0.19034	0.26795	0.29596	0.30582	0.31285	0.32846
0.6964	0.7623	1.3796	1.673	1.786	1.873	2.074
0.247	0.252	0.646	0.800	0.873	0.929	1.060
(2.9)	2.2	(2.9)	(2.9)	2.7	2.6	2.7

$$k' = \frac{0.00245}{0.01939^{3/8}} = 1.74.$$

Zusammenstellung der Werte von k'' und k' .

Tabelle 6.

Versuch	D	k'' (Mittel)	$k' = D^{-3/2} \cdot k''$
I	0.0470	0.0104	1.69
II	0.0347	0.00635	1.69
III	0.0274	0.00410	1.64
IV	0.0227	0.00306	1.68
V	0.0194	0.00245	1.74
Mittelwert $k' = 1.69$ (25 °)			

Die fünf Versuchsreihen zeigen, daß Formel I ein sehr passender Ausdruck für die beobachteten kinetischen Vorgänge ist. Denn die Werte von k' zeigen (Tabelle 1—4) keine merkliche Abhängigkeit von t , die gefundenen Zahlen sind, namentlich für große Ausgangskonzentrationen (großes D) konstant. Schließlich ergibt sich die Hauptkonstante $k' = \frac{k''}{D^{3/2}}$ aus den einzelnen k'' -Mittelwerten in sehr guter Übereinstimmung (Tabelle 6), die Abweichungen vom gefundenen Mittelwerte

$$k' = 1.69$$

betragen nur wenige Prozente.

Die Molekulargröße des Zwischenmolybdat-Anions.

Die in der vorhergehenden Arbeit angeführten elektrochemischen Versuche hatten zunächst durch Vergleichung der x -Abszisse des ersten Knickpunktes mit der Abszisse des Endknickes nur die Tatsache geliefert, daß irgend eine Unstetigkeit bei der Alkalisierung des Ammoniummolybdats dann eintritt, wenn auf ein $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ 6 Mole NaOH verbraucht sind. Dieser Befund entspricht natürlich auch der Reaktionsgleichung:

Daß diese Reaktionsgleichung zu verwerfen ist, ergab schon die Neigung der $\pi = f(x)$ -Geraden der vorhergehenden Arbeit Gleichung (8), läßt sich aber auch mittels der obigen kinetischen Versuche widerlegen. Gibt man nämlich dem Zwischenmolybdat-

anion die Molekülgröße $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$ statt der richtigen $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$, so gelangt man für den kinetischen Vorgang

Ammonmolybdat + Jodat + Jodid = Jod + Zwischenmolybdat

zu folgendem Ansatz.

Sind die Ausgangskonzentrationen $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]_0 = A$; $[\text{JO}_3]_0 = B$; $[\text{J}']_0 = C$ wieder so gewählt, daß $A = B = \frac{1}{8}C$ und sind zur Zeit t $x \frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ J_3' entstanden, so sind in diesem Momente nach der modifizierten Umsetzungsgleichung (3) die maßgebenden Konzentrationen: $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]_t = A - \frac{1}{3}x$; $[\text{JO}_3]_t = B - \frac{1}{3}x$; $[\text{J}'] = C - \frac{8}{3}x$; $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}] = \frac{4}{3}x$.

Nun bedingt aber das Gleichgewicht

die Wasserstoffionenkonzentration und es muß dann stets

$$\frac{[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}]^4 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K_1'$$

sein. Daraus folgt

$$[\text{H}^+]_t^2 = \frac{(K_1')^{1/2} \cdot (A - \frac{1}{3}x)^{1/2}}{(\frac{4}{3}x)^{4/2}}.$$

Nach der kinetischen Grundgleichung (4) wird dann, wenn man noch $3A = 3B = \frac{3}{8}C = D$ setzt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot \sqrt[3]{K_1'} \cdot 64 \cdot 3^{4/3}}{4^{1/2} \cdot 3^{1/2} \cdot 9 \cdot 3} \cdot \frac{(D - x)^{10/2}}{x^{4/2}} = k_1 \frac{(D - x)^{10/2}}{x^{4/2}}. \quad (10)$$

Die Differentialgleichung (10) wird nach derselben Methode integriert, wie die obere entsprechende Gleichung (6), indem man $D - x = y$ setzt und $x^{1/2} = (D - y)^{1/2}$ nach der binomischen Reihe entwickelt. Führt man für den Quotienten $\frac{D}{y} = \frac{D}{D - x}$ die Bezeichnung $\frac{D}{y} = z$ ein, so wird das Endresultat der Integration:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{D} \left[\frac{2}{7}(z^{7/2} - 1) - (z^{4/2} - 1) + \frac{2}{3}(z^{3/2} - 1) - \frac{2}{7}(z^{-2/2} - 1) - \right.$$

$$\left. \frac{1}{81}(z^{-5/2} - 1) - \frac{1}{243}(z^{-8/2} - 1) - \frac{4}{2187}(z^{-11/2} - 1) \right] \text{ (Formel II).}$$

Die Formel II enthält zwar die Glieder mit x in derselben Reihenfolge wie Formel I (S. 90), aber Zahlenfaktoren und Vorzeichen sind verschieden. Die Angaben der Tabellen 1—5 können leicht zu einer Prüfung von Formel II benutzt werden. Nur der Zahlenwert von $(x^{1/2} - 1)$ bleibt negativ, alle anderen Glieder nehmen positive Werte an. Die nach Formel II berechneten Werte $k_1 \cdot D$ zeigen nun keinerlei Konstanz, wie folgende kleine Tabelle für Versuch II beweist. Den ganz un stetigen Werten von $k_1 \cdot D$ sind die wirklichen, nach Formel I berechneten Reaktionskonstanten k'' an die Seite gestellt.

Versuch II, vergl. Tabelle 2.

Tabelle 7.

$D = 0.0347$.

t	3.0	5.4	14.8	104.5	213
$x \cdot 10^{+3}$	3.15	3.38	7.71	16.10	19.44
$k' \cdot D \cdot 10^{+3}$ (Formel II)	Null	0.315	1.31	2.88	3.56
$k' \cdot D^{1/2} \cdot 10^{+3} = k'' \cdot 10^{+3}$ (Form. I)	6.14	6.02	6.13	6.12	6.22

Da also nach obenstehender Tabelle 7 die Werte $k_1 \cdot D$ einen sehr starken Gang von kleinen zu großen Zahlen aufweisen, während die Werte von $k' \cdot D^{1/2} = k''$ von der Zeit ganz unabhängig und konstant sind, so ist gezeigt, daß Formel II dem wirklichen kinetischen Vorgange nicht gerecht wird, während Formel I die experimentell beobachtete Abhängigkeit von x und t einwandfrei wiedergibt. Damit ist direkt bewiesen, daß die Anfangshydrolyse des Ammonmolybdates nicht der Gleichung (9) entspricht, sondern nur die zur Formel I führende Gleichung (1)

und die Molekülgröße des Zwischenanions ist so als der Formel $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ entsprechend festgelegt. Zusammenfassend lassen sich die Beweispunkte für das Auftreten eines Molybdatanions $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ als primäres Hydrolysenprodukt des Ammonmolybdates so andeuten:

1. Arbeit I, (Seite 80). Die Abszisse des ersten Knickproduktes liefert die empirische Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'})_x$.

2. Arbeit I, (S. 81 u. 82). Die Neigung der Anfangsgeraden von $\pi = f(x)$ zeigt, daß nicht $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$, sondern $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ als Molekülgröße des Anions anzunehmen ist.

3. Arbeit II, (Seite 98). Gültig ist nur Formel I, der die Annahme $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ zugrunde liegt. Das Auftreten von $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$ würde verlangen, daß Formel II gültig ist, was dem Experiment widerspricht.

Die Gleichgewichtskonstante der ersten Hydrolysenstufe.

Die hier mitgeteilten kinetischen Messungen liefern nicht nur Zusammensetzung und Molekulargewicht des Zwischenmolybdates, sondern auch den Absolutwert der Hydrolysenkonstanten

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2[\text{H}]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K_1.$$

Der Berechnung liegt die Beziehung (5) zugrunde, wonach

$$\frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{7/2} \cdot 3^{5/2}} = k'.$$

Hier bedeutet k die Reaktionskonstante der Jodsäure-Jodwasserstoffsäurezusatzung (Gleichung 4) und k' ist der aus den Versuchen I—V ermittelte Wert $k' = k'' \cdot D^{5/2}$.

Nach den Ergebnissen einer vorhergehenden mit K. KAESTLE ausgeführten Arbeit¹ ist der Wert von k bei 25° , wenn man die Dissoziationskonstante der Essigsäure mit $1.80 \cdot 10^{-5}$ einführt

$$k = 1.7 \cdot 10^{11} \quad (25^\circ).$$

Aus Tabelle 6 dieser Arbeit folgt

$$k' = 1.69 \quad (25^\circ).$$

Es wird also

$$K_1 = \frac{1.69^3 \cdot 2^2 \cdot 3^8}{1.7^3 \cdot 64 \cdot 10^{33}} = 3.80 \cdot 10^{-31}.$$

Um die Bedeutung dieser Hydrolysenkonstanten zu illustrieren, sei berechnet, wie groß der Wasserstoffionentiter einer 0.01 molaren Ammonmolybdatlösung ist.

Es wird hiernach

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2[\text{H}]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = \frac{x^2 \cdot (3x)^6}{0.01} = 3.80 \cdot 10^{-31}$$

$$x^8 = \frac{3.80}{729} \cdot 10^{-33}$$

oder

$$x = 3.9 \cdot 10^{-5}.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung wird also $[H] = 3 \cdot 3.9 \cdot 10^{-5} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ und von der aufgelösten Ammonmolybdatmenge sind **0.19** % im Sinne der Gleichung (1) hydrolytisch gespalten.

Nach den Berechnungen der vorhergehenden Arbeit war der Hydrolysegrad einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung zu **0.18** % gefunden worden.

München, Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.