Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Von

ADOLF ECKSTÄDT.

Mit 6 Figuren im Text.

Einleitung.

Über die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff ist bis jetzt noch nichts Zusammenhängendes bekannt.

Von einem Teile dieser Reaktion, von dem „Verhalten der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff“ schreibt VOLHARD:¹ „Indem die salpetrige Säure den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydiert, wird sie selbst zu Stickoxyd, welches in Wasser gelöst bleibt und sich an der Luft wieder zu salpetriger Säure oxydiert, um dann von neuem Jod aus der Jodwasserstoffsäure in Freiheit setzen.“ Ist Stärkelösung zugegen, so „erfolgt das Wiederblauwerden immer von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, wird durch Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit beschleunigt und ist mithin Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft.“ „Der Wechsel zwischen farblos und blau läßt sich beliebig oft wiederholen.“

Außerdem kennt man von einer Reihe anderer Oxydationsmittel, wie Bromsäure,² Perschwefelsäure³ und Wasserstoffsuperoxyd,⁴ die Gesetze, mit denen sie auf Jodwasserstoff reagieren. Der Einfluß des Luftsauerstoffes⁵ als eines sehr schwachen Oxydationsmittels ist wenigstens qualitativ bekannt. Es war danach zu vermuten, daß die Salpetersäure selbst oxydierend auf Jodwasserstoff einwirkt.

Durchgehends zeigt sich nun bei allen untersuchten Reaktionen, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs mit oxydierenden Körpern durch die Gegenwart bestimmter „Momente“ im höchsten Maße beeinflusst wird. Am bekanntesten ist außer den hier zu übergehenden Wärmewirkungen die Zersetzung vieler Jodide

¹ VOLHARD, *Lieb. Ann.* **198** (1879), 334.

² NOYES und SCOTT, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 126.

³ PRICE, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 477.

⁴ BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 257.

⁵ LEMOINE, *Compt. rend.* **85** (1877), 146.

durch den Luftsauerstoff¹ im Sonnenlicht. Die Massenwirkung von Wasserstoffionen kann ebenfalls diese Erscheinungen zeitigen, indes sind sie außerdem noch von dem oxydierenden Körper abhängig. Denn während die Oxydation durch Bromsäure² von Säuren außerordentlich beschleunigt wird, ist die durch Perschwefelsäure³ fast unempfindlich dagegen. Eine Reihe weiterer Stoffe,⁴ besonders Ferroverbindungen, Kupfersalze, Chromate, Molybdate und Wolframate beschleunigen ebenfalls die Umsetzungsgeschwindigkeit einzelner Oxydationsmittel mit Jodwasserstoff. Ähnliche „katalytische Einflüsse“ mußten sich auch bei meiner Reaktion zeigen, die Beobachtungen VOLHARD's über die Beschleunigung der Oxydation durch salpetrige Säure beim Schütteln und Schlagen der Lösung ließen sogar darauf schließen.

Über die salpetrige Säure wissen wir von MILLON,⁵ daß sie durch Harnstoff oder Chlorate quantitativ reduziert werden kann, entsprechend einer der Formeln:

je nachdem Harnstoff im Überschuß vorhanden ist oder nicht. Auf diese Weise läßt sich jede Salpetersäure quantitativ genau von einer Verunreinigung an salpetriger Säure befreien. VELEY⁶ zeigte, daß eine solche Salpetersäure den größten Teil ihrer Oxydationsfähigkeit eingebüßt hat; sie hat „passive Eigenschaften“ in Bezug auf das Lösungsvermögen von Metallen, wie Eisen, angenommen. IHLE⁷ bestätigte bei seinen Potenzialmessungen diese Eigenschaft: Das Potential steigt mit der Konzentration der Salpetersäure. Durch Zusatz von salpetriger Säure wird es im Verhältnis einer logarithmischen Funktion ihrer Konzentration herabgedrückt, die Oxydationsgeschwindigkeit aber nimmt zu. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure und wird durch die Gegenwart sich bildender Stickoxyde in konzentrierteren Lösungen erheblich beeinflusst.

¹ LEMOINE, l. c.

² OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 127; MAGNANINI, *Gazz. chim.* 20 (1890), 390.

³ PRICE, l. c.

⁴ OSTWALD, PRICE, BRODE, l. c.

⁵ MILLON, *Ann. Chim. Phys.* 3. Serie, 8 (1843), 233.

⁶ VELEY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 522 c.

⁷ IHLE, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 577.

Wir werden sehen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs in der That beim Zusammenwirken von Salpetersäure und salpetriger Säure am größten ist.

Von der bei der vorliegenden Reaktion entstehenden Stoffen, wie Stickoxyd, Stickdioxyd und Jod, ist vorauszusehen, daß sie sämtlich einen Einfluß auf die eigentliche Reaktion ausüben können. Für das Stickoxyd hat dies VOLHARD erkannt, wie oben erwähnt ist. Für Jod aber haben OSTWALD und PRICE² eine Verzögerung der Oxydationsgeschwindigkeit nachgewiesen.

A. Ausarbeitung einer Methode zur gleichmäßigen Beobachtung.

1. Über die Versuchsanordnung und die verwendeten Lösungen.

Die Vorversuche ließen mich erkennen, daß jede Konzentration der Jodwasserstofflösung und der Salpetersäure zu merkbarer Jodabscheidung führt, wenn man die Versuchstemperatur zwischen 15° und 50° wählt. Eine ungefähre Messung des Temperaturkoeffizienten ergab für 10° Erhöhung eine vierfache Reaktionsbeschleunigung, wie folgende Versuche beweisen:

Ein Gemisch von 25 ccm $\frac{6}{1}$ n HNO₃ + 25 ccm $\frac{1}{10}$ n HJ + 50 ccm H₂O schied an Jod ab, gemessen auf je 20 ccm einer $\frac{1}{20}$ n Lösung

in 120' bei 15° = 0.42 ccm, bei 25° = 1.55 ccm, bei 35° = 6.20 ccm,
 bei 50° = festes Jod abgeschieden,
 in 300' bei 15° = 0.66 ccm, bei 25° = 2.45 ccm, bei 35° = 10.00 ccm,
 bei 50° = festes Jod abgeschieden.

Ich entschied mich für eine Temperatur von 25°, um einem Verdampfen des Jods möglichst vorzubeugen.

Die Versuche wurden ausschließlich in einem Thermostaten durchgeführt, dessen Genauigkeit zwischen 25.00° ± 0.15° und 25.00° ± 0.02° schwankte. Im Hochsommer, wo bei Unterkühlung des Thermostaten gearbeitet wurde, stiegen diese Schwankungen bis auf 25.00° ± 0.20°. Ein Einfluß derselben auf die Ergebnisse war nicht zu bemerken.

¹ l. c.

² n-normal bedeutet stets das Äquivalentgewicht eines chemischen Stoffes zu 1 l Wasser gelöst.

Alle Versuche wurden stets unter Abschlufs des Lichtes ausgeführt, indem die benutzten Gefäße mit schwarzem Mattlack und Stanniol umhüllt waren.

Die Salpetersäure wurde aus käuflicher reiner, vom spez. Gew. 1.2 durch Verdünnung bereitet. Zeigte sie Verunreinigung durch Spuren von Salzsäure, so wurde sie zuvor unter Zusatz von Silbernitrat überdestilliert.

Der Jodwasserstoff wurde teils von KAHLBAUM mit dem spez. Gew. von 1.69 bezogen und dann stets einer Destillation unter Zusatz von Jodkalium unterworfen. Teils stellte ich ihn mir selbst dar aus zweimal bei Gegenwart von Jodkalium destilliertem Jod, indem ich dieses mit der abgewogenen Menge Phosphor in Phosphortrijodid überführte, durch Wasser zersetzte, überdestillierte und entstandenes Phosphoniumjodid, wie freies Jod durch Kondensation in einem mit rotem Phosphor beschickten Rohr zurückhielt. Ein merklicher Unterschied trat zwischen beiden Lösungen in meinen Untersuchungen nicht zu Tage. Alle Lösungen waren vor dem Versuche schon ein wenig durch ausgeschiedenes Jod gefärbt, das bei meinen Rechnungen abgezogen wurde.

Die salpetrige Säure wurde als Kaliumnitrit in die Versuchsgefäße gebracht und dort erst durch die Gegenwart von Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Dieses Salz war reinstes von MERCK (Darmstadt) und enthielt durchschnittlich 92% KNO_2 .

Die Gehaltsbestimmungen der für die Untersuchungen gebrauchten Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure erfolgten durch Barytwasser mit Phenolphthalein als Indikator. Hierbei war ich mich wohl dessen bewußt, daß die in den Flüssigkeiten enthaltene Kohlensäure mittitriert wurde; da ich aber stets dies Verfahren anwendete, so beeinflusst dieser Fehler als Versuchskonstante nur wenig die Ergebnisse. Die Titration von Jodwasserstoff mit Hilfe von Barytwasser ist ohne Schwierigkeit selbst bei Gegenwart von Jod möglich und giebt einen sehr scharfen Umschlag, der freilich nicht so lange haltbar ist als der gewöhnliche.

Das Barytwasser wurde sowohl mit $\frac{1}{10}$ n Salpetersäure, wie mit oftmals neubereiteter Kaliumtetroxalatlösung genau eingestellt. Hieran konnten ohne Mühe Beobachtungen über die Haltbarkeit einer Tetroxalatlösung angeschlossen werden. Sie zeigten, daß eine solche Lösung, wenn sie nicht starkem Sonnenlicht ausgesetzt ist, innerhalb 6 Monaten ihren Säuretitel um $7\frac{0}{100}$ unter gleichmäßiger Abnahme vermindert, während in gleicher Zeit der Reduktionswert

der Lösung, mit Hilfe von Permanganat gemessen, um 5⁰/₁₀₀ gegen eine frisch bereitete abgenommen hatte.

Der Wirkungswert der Kaliumnitritlösung, wie der der Salpetersäure an salpetriger Säure, wurden nach einem Verfahren ermittelt, das im hiesigen Institut nach Angaben des Herrn Prof. WAGNER ausgearbeitet ist. Man läßt zu überschüssigem Permanganat die zu bestimmende Menge an salpetriger Säure fließen, fügt dazu eine bekannte Menge Ferrosulfat, die ausreichend ist, um das von der salpetrigen Säure nicht verbrauchte Permanganat zu reduzieren und titriert den Überschufs mit Permanganatlösung zurück. Dies Verfahren zeigte sich sowohl bei Anwendung von $\frac{1}{20}$ *n* Lösungen, wie von $\frac{1}{200}$ *n* an Permanganat oder Ferrosulfat auf 2⁰/₁₀₀ genau. Von den $\frac{1}{200}$ *n* Permanganatlösungen erzielt ein Tropfen noch auf 100 ccm farbloser Flüssigkeit im auffallenden Lichte einen deutlichen Umschlag, im durchfallenden nicht mehr. Danach ist die Grenze des Titrierens mit Permanganat für das Auge mit einer 0,05 *n* Lösung gegeben. Die Haltbarkeit des Permanganats war bei Ausschluss des Lichtes vorzüglich, entsprechend den Beobachtungen von MORSE,¹ ein Gleiches gilt für die stark sauren Ferrolösungen.

Der Verlauf des Versuches wurde verfolgt durch zeitweises Abpipettieren einer bekannten Menge und direkte Messung des ausgeschiedenen Jods. Das Messen erfolgte mit Hilfe einer Natriumthiosulfatlösung, die anfangs $\frac{1}{20}$ *n*, dann $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, zuletzt $\frac{1}{400}$ und darunter war. Ein etwaiger Überschufs beim Titrieren wurde mit einer gleichstarken Jodlösung in Jodkalium zurückgemessen. Als Indikator diente stets eine 2⁰/₁₀₀ige Lösung von Ozonstärke² in Wasser, als Endpunkt der Titration der erste Tropfen, der die Farbe der Jodstärke verschwinden läßt. Die wechselnde Farbe der Jodstärke,³ welche ich beobachtete, wirkte kaum störend. Wohl aber trat bei den äufserst verdünnten Lösungen ein Versagen des Indikators ein, denn in Verdünnungen unter 0,0425 *n* tritt die Farbe der Jodstärke nicht mehr auf. Dies bedingt für meine Versuche beim Gebrauch von $\frac{1}{400}$ *n* Lösungen einen konstanten Fehler von

¹ MORSE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 48.

² WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 428.

³ In stark saurer Lösung geht die gewöhnliche tiefblaue Farbe der Jodstärke in eine weinrote über. Diese ist nicht identisch mit der Beobachtung von BECKURTS (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 415 c). Man erhält dieselbe Farbe mit Jod, das aus einer neutralen Jodkaliumlösung im Sonnenlichte ausgeschieden ist. Gleichgültig bleibt dabei, was für lösliche Stärke benutzt wird.

0.10 ccm auf je 10 ccm Flüssigkeit, der an Jod zu wenig gemessen wird. Durch entsprechenden Zusatz einer gleich starken bekannten Jodlösung konnte auch unterhalb dieser sichtbaren Grenze noch sicher titriert werden.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösungen geschah mit genau bekannten und entsprechend verdünnten Lösungen von Kaliumbromat, die sämtlich eine gute Haltbarkeit gegenüber frisch bereiteten zeigten; alle ergaben gegenüber Kaliumbichromat die von WAGNER¹ gefundenen Unterschiede. Bei diesen Gehaltbestimmungen ist ein Fehler durch den Einfluss des Luftgehaltes der Lösungen denkbar, der indes, wie bereits WAGNER² zeigte, selbst die Fehlergrenze der verdünnten Lösungen nicht erheblich übersteigt. Die Veränderlichkeit der Thiosulfatlösungen wurde durch Zusatz von etwas Natriumbikarbonat möglichst herabgesetzt, sie wuchs mit zunehmender Verdünnung. $\frac{1}{20} n$ Lösung änderte sich in 14 Tagen nicht; $\frac{1}{100} n$ Lösung nahm in 8 Monaten um 8% oder fast genau um 1% in einem Monat ab; $\frac{1}{400} n$ Lösung aber verringerte ihre Wirksamkeit in einem Monat um 6%, ihre tägliche Abnahme war deutlich meßbar. Noch größere Zersetzlichkeit zeigten die entsprechenden Jodlösungen in Jodkalium.

Die nähere Ausführung über die Form der Versuchsgefäße, die Reinigung und Aufbewahrung der Flüssigkeiten und Salze und die Art und Weise des Abmessens wird im Laufe der Arbeit gegeben, da dies alles eine notwendige Entwicklung durchmachte.

2. Einfluss von Luft und Wasser.

Zehn „Erlenmeyer“ aus Jenenser Glas wurden sorgfältig ausgedämpft, getrocknet und danach mit je 100 ccm $\frac{2}{1} n$ HNO₃, 10 ccm $\frac{1}{10} n$ HNO₃ und 10 ccm $\frac{1}{10} n$ HJ beschickt.³ Für die Messungen wurden je 20 ccm mittels Pipette entnommen und mit genau $\frac{1}{20} n$ Thiosulfat titriert. Es wurden zwei Versuchsreihen angestellt, deren eine auf Tafel I wiedergegeben sei; zu jeder derselben wurde die Füllung ein und demselben Vorrat entnommen, um größere Gleichmäßigkeit zu sichern. Die Zahlen geben in Kubikcentimeter die auf je 20 ccm Lösung entstandene Menge an meßbarem Jod an.

¹ WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 427.

² WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 431.

³ Diese Versuchsanordnung entlehnte ich WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 41.

Tabelle I.

Tabelle I.										Mittel.	Umfang der Fehlergrenze.	
$t = 120'$	1. 0.62	3. 0.43	5. 0.51	7. 0.53	9. 0.60	2. 7.20	4. 0.43	6. 0.52	8. 6.90	10. 0.50	1.88	6.77
	2. 7.20	4. 0.43	6. 0.52	8. 6.90	10. 0.50							
$t = 240'$	1. 0.79	3. 0.68	5. 0.61	7. 0.61	9. 0.79	2. 8.27	4. 0.56	6. 0.73	8. 8.10	10. 0.59	2.17	7.71
	2. 8.27	4. 0.56	6. 0.73	8. 8.10	10. 0.59							
$t = 420'$	1. 1.00	3. 0.90	5. 0.93	7. 0.84	9. 0.99	2. —	4. 0.78	6. 1.05	8. —	10. 0.72	—	—
	2. —	4. 0.78	6. 1.05	8. —	10. 0.72							
$t = 1500'$	1. 1.54	3. 4.37	5. 5.03	7. 4.85	9. 4.74	2. —	4. 2.58	6. 4.75	8. —	10. 1.32	—	—
	2. —	4. 2.58	6. 4.75	8. —	10. 1.32							

Man erkennt, daß auf diese Weise keine genaue vergleichende Messung möglich ist. Die Unterschiede in der Zeiteinheit betragen mehr als das Hundertfache gegen einander.

Da ich dem Staub in der Luft die Ungleichmäßigkeit des Reaktionsverlaufes zuzuschreiben geneigt war, so unterwarf ich die Luft der Gefäße einer Filtration, indem ich ihr Öffnung mit sterili-
sierter Watte verschloß und die Luft im Innern durch den Strom einer Wasserstrahlpumpe absaugen liefs. Außerdem wurde die zu verwendende Salpetersäure filtriert und abgekocht. Die auf diese Weise gewonnenen beiden unabhängigen Reihen weisen im Anfang der Reaktion nicht mehr so große Ausnahme auf, wie es Versuch I 2. und 8. zeigen.

Tabelle II.

											Mittel.	Umfang der Fehlergrenze.
a) $t = 187'$	1. 0.41	3. 0.43	5. 0.72	7. 0.48	9. 0.70	2. 0.49	4. 0.43	6. 0.62	8. 0.44	10. 0.59	0.53	0.31
b) $t = 180'$	1. 0.54	3. 0.47	5. 0.68	7. 0.75	9. 0.63	2. 0.51	4. 0.49	6. 0.65	8. 0.42	10. 0.47	0.56	0.33

Somit stützten diese Versuche in der That die Annahme, daß unbekannte feste Stoffe in Luft und Wasser die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff im höchsten Maße zu beeinflussen im stande sind. Um solche Luft selbst beim Pipettieren künftig auszuschließen, wurden Versuchsgefäße angewendet, wie sie die beistehende Zeichnung (Figur 1) erläutert. Vier bis fünf Meßflaschen

Fig. 1.

von ungefähr 1 l Inhalt wurden mit je 500 ccm $\frac{2}{1} n$ HNO_3 , 50 ccm $\frac{1}{10} n$ HNO_3 , 50 ccm $\frac{1}{10} n$ HJ beschickt. Um diese Füllung zu mischen, wurde ein Luftstrom, der durch Watte bei a filtriert war, in der Richtung nach b gesogen. War dann das Gemisch sich gemessene Zeit überlassen, so wurden je 10—20 ccm Flüssigkeit mittels Druckes bei b in die aufgesetzte Heber- oder Galgenpipette befördert und von da in Thiosulfat fließen gelassen; zum Schlusse erst wurde bei gewöhnlicher Luft unter Abkühlung austitriert.

Bei gleicher Messung als früher ergab die erste Versuchsreihe dieser Art (Tabelle III):

Tabelle III.

Gefäßs	A	B	C	D	Mittel	Umfang der Fehlergrenze
$t=7'$	0.82	0.84	1.09	0.99	0.93	0.27
63	1.38	1.54	1.55	1.52	1.50	0.17
120	1.64	1.78	1.72	1.81	1.74	0.17
180	1.88	1.98	2.03	2.11	2.00	0.23
242	2.24	2.24	2.26	2.34	2.27	0.10
300	2.38	2.42	2.49	2.56	2.46	0.18
360	2.72	2.86	2.95	2.77	2.82	0.23
1230	12.78	13.88	14.37	9.77	12.70	4.58
1324	14.52	12.81	12.61	11.19	12.78	3.33

Eine dreimalige Wiederholung dieser Anordnung zeigte aber, daß damit noch nichts Vollkommenes erreicht war. Eine Versuchsreihe schlug gänzlich fehl und ergab nach 191' bereits folgende Zahlen (Tabelle IV):

Tabelle IV.

Gefäßs	A	B	C	D	Mittel	Umfang der Fehlergrenze
$t=191'$	1.54	7.85	19.75	7.53	9.18	18.21

Eine endgültige Beseitigung der Ungleichmäßigkeit gelang erst ganz allmählich nach mehreren Monaten, indem auf Grund immer neuer, hier nicht wiedergegebener unabhängiger Versuche alle erdenkbaren Fehlerquellen vermieden wurden.

Zunächst wird alle Luft der Flaschen durch mehrstündiges Filtrieren einwandsfrei entfernt. Dann werden die Lösungen der Salpetersäure und des Jodwasserstoffs in Gefäßen mit gereinigter Luft aufbewahrt. Diese Vorratsflaschen werden mit entsprechenden Heberpipetten¹ von 500 ccm Inhalt, bezüglich 50 ccm, die gleich-

¹ Diese lieferte mir der Glasbläser Görze in Leipzig nach Vorschrift.

falls einwandsfrei gereinigt sind, versehen; bei der Überführung der Füllungen in die Versuchsflaschen taucht der Ausfluß dieser Heberpipetten in diese, während der Hals der Flasche mit Watte gegen aufsen abgeschlossen bleibt. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, daß die erste Füllung der Pipetten bei längerem ungefüllten Stehen zu verwerfen ist.

Als dies alles noch nicht ausreichte, wurde zur Reinigung der verwendeten Flüssigkeiten geschritten. Man filtrierte sie anfangs durch quantitative Filter und dann durch gehärtete.¹ Auch das nützt nicht viel, weil die gewöhnliche Luft dabei noch Zutritt hat. Deshalb wird im ferneren alles bei meinen Versuchen gebrauchte destillierte Wasser unter Abschlufs nicht filtrierter Luft nochmals einer Destillation² in Glasgefäßen unterworfen und dabei sofort in großen Vorratsflaschen aufgefangen. In diesen erfolgte dann die Herstellung der bezüglichen Normallösungen mit Salpetersäure, Jodwasserstoff oder den zu untersuchenden Salzen.

Von einer ebensolchen Destillation der Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck mußte Abstand genommen werden, weil sie sich dabei zu stark in salpetrige Säure³ zersetzte, um für meine Zwecke verwendbar zu bleiben; eine Destillation war wegen der Größe der Gefäße schlecht zu erzielen. Darum wurde sie nur dreimal durch doppelte Lagen gehärteter Filter unter Druckverminderung bei möglichstem Abschlufs gewöhnlicher Luft geprefst. Der Jodwasserstoff konnte ohne starke Jodabscheidung unter Abschlufs gewöhnlicher Luft direkt in das Mischungsgefäß destilliert werden. Zum Schlufs sei erwähnt, daß nach jedem Versuche die Reinigung und Spülung aller Gefäße die denkbar peinlichste und gleichmäßigste war.

Der Erfolg dieser eigenartigen Versuchsanordnung war, daß fortan ihre Fehlergrenze nur noch ein einziges Mal unregelmäßig schwankte oder erhebliche Ausdehnung zeigte, obgleich mit ihr ungefähr 60 unabhängige Versuchsreihen mit mehr als 4000 Einzelmessungen durchgeführt wurden.

Über die Natur der Keime wage ich hier noch nichts Näheres zu sagen. Die Anwesenheit von Jodwasserstoff und von freiem Jod,

¹ Fabrikat der Firma: SCHLEICHER u. SCHÜLL, Düren a/Rh.

² Es ist vielleicht wissenswert, dabei zu erfahren, daß in ungefähr 25 l destillierten Wassers 3.6 mg unverbrennliche Rückstände gefunden wurden, wovon sich 3.2 mg als Fe_2O_3 erwies.

³ Eine Messung mit $\frac{1}{20}$ n Permanganat ergab, daß sich 0.154 $\frac{0}{100}$ zersetzt hatten.

wie auch Zusätze¹ von 0.002% iger Lösung an Formaldehyd oder an Quecksilberjodid ohne Abhilfe der „Störungen“ schliefsen jedoch von Anbeginn die Wirkung organisierter „Keime“ im gewöhnlichen Sinne aus. Bemerkenswert ist die Thatsache, dafs diese „Keime“ alle Teile der Reaktionsflüssigkeit homogen beschleunigen.

3. Einflufs der Gefäfswände.

Noch während der Arbeiten über den Einflufs von Luft und Wasser beobachtete ich eine andere Art von Störungen, deren erstes Auftreten ich hier wiedergebe (Tabelle V). Die Zahlen bedeuten die in der Zeit t auf je 20 ccm Flüssigkeit abgeschiedenen Jodmengen, gemessen in Kubikcentimeter einer $\frac{1}{100} n$ Lösung.

Tabelle V.

t :	30'	60'	90'	150'	230'	300'	410'	465'
Gefäfs A: 6.59	14.37	—	—	—	—	—	—	—
„ B: 0.80	1.18	1.30	1.36	1.84	2.16	2.76	2.92	—
„ C: 0.92	3.74	10.16	25.50	—	—	—	—	—
„ D: 0.90	1.00	1.18	1.46	1.75	2.04	2.51	2.82	—

Gefäfs *B* und *D* lassen hierbei den gewöhnlichen Reaktionsverlauf erkennen, *A* und *C* nicht. Als nun bei Unterbrechung der Versuche nach 60', bezüglich 150' und 465' der Umsatz an Jod in dem oberen Teile der Lösungen gemessen wurde, der von den unteren Enden der Heberpipetten nicht berührt war, ergaben sich die Zahlen:

$A: 1.51$; $B: 2.90$; $C: 22.00$; $D: 2.71$.

Augenscheinlich hat bei den letzten drei Gefäfsen eine ziemlich homogene Reaktion in allen ihren Teilen stattgefunden, bei *A* aber nicht. Hier haben wir also eine andere Art von Katalyse als oben. Diese Erscheinung blieb anfangs nur auf das Gefäfs *A* beschränkt, zeigte sich dann aber auch bei *C* und wurde endlich synthetisch bei *D* hervorgerufen.

Man konnte nämlich an der Hand ausführlicher Versuchsbeschreibungen verfolgen und wiederholen, dafs eine solche Störung stets von da zu beobachten war, wo der Stopfen der Heberpipette besonders fest auf das Gefäfs gefügt war, und wobei die Pipette

¹ HENLE, Handbuch der Hygiene oder GÜNTHER, Bakteriologie, S. 36 u. f. (1898).

selbst den Boden berührt und geritzt hatte. Von diesen Rissen aus erfolgte, wie die Versuche bewiesen, ein ungleichmäÙig beschleunigter Verlauf der Reaktion in stetiger Abstufung. Hierbei scheint mir die Thatsache beachtenswert, daÙ ein solcher Riss zwar Ursache dieser Erscheinung sein kann, sie aber nicht notwendig hervorrufen muÙ; denn ausnahmsweise lieÙen *A* und *C* auch später völlig homogenen Verlauf erkennen, *D* freilich niemals.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, suchte ich vergeblich neue, nicht geritzte MeÙflaschen der gleichen GröÙe zu erhalten. Da solche wegen zu schlechter Kühlung der Bodenfläche schwer zu haben sind, führte ich sämtliche späteren Versuche in dünnwandigen Rundkolben von ungefähr 650 ccm Inhalt durch, denen ich die beifolgende Gestalt (Fig. 2) gab. Auch hier wurden die obigen Erscheinungen noch so lange beobachtet, bis man die verletzten Enden der Heberpipetten durch neue unversehrte ersetzte. Natürlich folgt daraus für die Versuchsanordnung, daÙ nach jeder Unterbrechung eines Versuches das Reaktionsgemisch auf Homogenität untersucht werden muÙ. Hierbei ist zu erwähnen, daÙ an jedem anderen beliebigen Teile der Glaswände die Reaktion niemals anderen Verlauf zeigte als an der Oberfläche der Lösung und in ihrer Mitte.

Fig. 2.

DaÙ das Glas nicht selbst Urheber der Reaktionsbeschleunigung ist, beweist der Umstand, daÙ seine Risse nicht immer wirksam sind; ein gleiches gilt für zugefügtes Glaspulver. Zwei Möglichkeiten sind aber damit gegeben: Entweder dienen die Risse „Keimen“ als schwer zu reinigende Ansatzstellen, oder sie wirken auslösend, wie Gasblasen oder geriebene Glastellen in übersättigten Lösungen; Fragen, die aus dem Rahmen dieser Arbeit treten.

4. Die Fehlergrenze der Methode.

Damit man die Sicherheit der Schlüsse dieser Arbeit richtig würdigen kann, muÙ dieser Abschnitt eingehender behandelt werden.

Im folgenden sind zwei Versuchsreihen 1. und 2., die zu völlig verschiedenen Zeiten mit je vier verschiedenen GefäÙen erhalten wurden, angeführt, damit an ihrer Hand die Genauigkeit der Methode erläutert werden kann. Alle Zahlen geben die in der Zeit *t* entstandene Menge an freiem Jod auf 20 ccm Flüssigkeit wieder und beziehen sich zwecks Vergleichung auf genau $\frac{1}{100}$ n Lösung.

Tabelle VI.

Versuche mit einem Gemisch von $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + 0.00833\ n\ \text{HJ}$.

Gefäßs	Versuchsreihe 1.				Versuchsreihe 2.				Mittel aus	
	A_1	B_1	C_1	D_1	A_2	B_2	C_2	D_2	1.	2.
$t = 30'$	0.89	1.02	1.01	1.01	1.36	1.35	1.33	1.36	0.96	1.35
60	1.35	1.32	1.28	1.27	1.68	1.74	1.63	1.65	1.31	1.68
90	1.45	1.46	1.42	1.40	1.89	1.87	1.86	1.92	1.43	1.88
120	1.63	1.58	1.50	1.55	1.98	2.04	1.93	1.98	1.57	1.98
150	1.71	1.68	1.69	1.71	2.06	2.04	2.06	2.14	1.70	2.08
180	1.82	1.80	1.80	1.82	2.19	2.07	2.22	2.21	1.81	2.17
210	1.92	1.98	1.97	1.95	2.21	2.17	2.29	2.32	1.96	2.25
240	2.14	2.12	2.05	2.07	2.36	2.28	2.41	2.35	2.10	2.26
270	2.30	2.28	2.25	2.27	2.34	2.30	2.52	2.43	2.28	2.40
300	2.48	2.44	2.35	2.36	2.49	2.33	2.67	2.48	2.41	2.51
330	2.64	2.60	2.54	2.59	2.62	2.52	2.82	2.65	2.59	2.65
360	2.78	2.76	2.75	2.75	2.82	2.78	2.90	2.79	2.76	2.82
390	2.96	2.92	2.86	2.84	2.89	2.84	3.13	3.00	2.90	2.97
420	3.17	3.24	3.12	3.07	3.02	2.97	3.30	3.21	3.15	3.13
450	3.27	3.30	3.28	3.28	3.11	3.02	3.36	3.25	3.28	3.19

Diese Zahlen lassen folgendes erkennen: Bei meiner Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff sind nur demselben Vorrat an Lösungen entstammende und gleichzeitig neben einander ausgeführte Versuchsreihen vergleichbar. Denn thatsächlich zeigt die erste Versuchsreihe eine anfangs kleinere, später wachsende Geschwindigkeit im Gegensatz zur zweiten.

Außerdem finden innerhalb der vergleichbaren Versuchsreihen in den einzelnen Gefäßen noch Schwankungen um einen gemeinsamen Mittelwert statt, die sicher jenseits der Fehlergrenze des Titrierens liegen. Beweis hierfür bieten A_1 gegenüber B_1 , C_1 und D_1 bei $30'$, B_1 und D_1 für $420'$, B_2 und C_2 für $180' - 450'$. Diese Schwankungen treten fast an denselben Stellen in allen Versuchen mehr oder weniger deutlich wieder auf und können als Kennzeichen der Gefäße dienen; im Laufe der Arbeit habe ich hier und dort entsprechende Hinweise gegeben.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die Notwendigkeit überall, wo Schlüsse aus dieser Reaktion gezogen werden sollen, Parallelversuche mit der zum Vergleich dienenden Lösung — hier war es meist $0.1\ n$ Salpetersäure — anzustellen. Dies geschah denn auch immer, zu jedem Einzelversuch gehört ein ihm paralleler Vergleichsversuch.

In Ansehung aller dieser Verhältnisse kann die Grenze, außerhalb deren erst Schlüsse bei dieser Reaktion gezogen werden dürfen, auf 1% Abweichung von meinen Zahlen festgesetzt werden.

B. Zur Dynamik der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff hat man a priori die Reaktionen von vier Stoffen auf einander vor sich: von Salpetersäure, salpetriger Säure, die in jeder gewöhnlichen Salpetersäure enthalten ist, von dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff und endlich von dem Jodwasserstoff. Dazu treten im Verlaufe des Versuches die entstehenden Stoffe, wie Stickoxyd, Stickdioxid und Trijodionen, bezüglich freies Jod. Außerdem ist eine Massenwirkung der anwesenden Wasserstoffionen zu erwarten.

Die Wirkung von Jodionen und freiem Jod soll in einem besonderen Abschnitt besprochen werden. Hier ist versucht, einen Einblick in das Wesen des übrigen Vorganges zu gewinnen. Wir betrachten zunächst die

1. Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff.

Dazu haben wir die Veränderlichkeit dieser Stoffe einzeln bei Gegenwart von Luftsauerstoff und ohne denselben zu kennen. Die Entfernung der Luft geschah durch Verdrängung mit Kohlensäure, die in einem sogenannten „Bonner Entwicklungsapparat“ aus Marmor und Salzsäure hergestellt, durch Watte filtriert und 1—3 Stunden durch jede einzelne der zu mischenden Flüssigkeiten gesandt wurde. Natürlich ist auf diese Weise kein völliger Ausschluß des Sauerstoffs möglich. Die Zahlen der nachfolgenden Versuchsreihe VII bedeuten die Menge des in der Zeit t gebildeten Jods, bezüglich der in dieser Zeit verschwundenen salpetrigen Säure auf je 10 ccm Versuchsfüssigkeit, gemessen mit ungefähr $\frac{1}{400}$ n Thiosulfat, bezüglich $\frac{1}{200}$ n Permanganat und zwecks Vergleichen berechnet auf $\frac{1}{400}$ n Lösung.

(S. Tabelle VII, S. 64.)

Hiermit ist bewiesen, daß die Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffs an sich bei den hier zur Untersuchung gelangenden Verdünnungen nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Dagegen ist die Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure selbst bei möglichstem Abschluß der Luft in konzentrierten Lösungen noch deutlich meßbar und zu berücksichtigen. Diese Thatsache kann zwiefältiger Natur sein. Es kann erstens der nicht dissoziierte Anteil der salpetrigen Säure ge-

Tabelle VII.

1. Versuche mit x n Lösungen an Jodwasserstoff:

- a) bei Abschlufs der Luft,
b) bei Zutritt der Luft.

2. Versuche mit x n Lösungen an salpetriger Säure:

- a) bei Abschlufs der Luft,
b) bei Zutritt derselben.

Art des Versuches:	1. Versuche mit HJ			2. Versuche mit HNO ₃					
	a)	b)	b)	a)	a)	b)	b)	b)	b)
$x = 0,0,935$	0,0,935	0,0,935	0,0,883	0,0,929	0,0,217	0,0,929	0,0,157	0,0,317	0,0,716
$t = 1'$	—	—	—	—	—	1,46	0,25	—	—
2	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	2,14	0,41	—	—
4	—	—	—	0,10	0,00	3,37	0,48	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	6,68	0,67	0,00	0,00
20	0,00	0,00	0,00	0,95	—	6,73	—	—	0,00
30	0,00	0,00	0,00	1,69	0,00	6,78	0,68	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00	1,92	—	6,89	0,69	—	—
120	—	—	—	2,26	0,00	7,20	0,70	0,00	0,00
1000	0,00	0,00	0,00	5,87	0,00	27,11	1,53	0,00	0,00
1200	—	—	0,00	6,22	0,00	27,28	1,57	0,00	0,00
10000	0,01	0,04	—	—	—	—	—	—	—
Überhaupt zersetz- bare Menge	37,40	37,40	33,32	37,16	0,87	37,16	6,28	0,87	0,29

mäfs der Gleichung¹ zerfallen: $3\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Dadurch wird der Reduktionswert der salpetrigen Säure an sich schon herabgedrückt; nun wird aber das entstehende Stickoxyd noch entweder in die übergelagerte Kohlensäure diffundieren können oder mit anwesenden, wenn auch geringen Mengen Sauerstoff Stickdioxyd bilden, das wiederum einerseits entweichen kann, andererseits mit Wasser sich zu Salpetersäure umsetzt. Diffusion der entstehenden Stickgase in die überstehende Luft ist aber bei meinen Verdünnungen fast ganz ausgeschlossen, sobald man ihre Absorptionskoeffizienten² in Rechnung zieht. Die Oxydation zu Salpetersäure ist aber sehr wohl denkbar und erklärt die langsam fortschreitende Zersetzung unter möglichstem Luftabschluß, sowie das Fehlen einer ausgeprägten Reaktionsordnung. Zweitens löst die Gegenwart von Luft außer dem obigen Fall noch eine direkte Reaktion zwischen dem Sauerstoffe und der salpetrigen Säure aus, indem Salpetersäure entsteht. Dementsprechend muß die Gegenwart von Luftsauerstoff, wie die Versuche beweisen, die Zersetzung der salpetrigen Säure erheblich beschleunigen; von einer bestimmten Konzentration abwärts, sinkt diese natürlich unter die meßbare Grenze. Für den vorliegenden Fall ist diese Grenze schon bei einer $0.0_3217\ n$ Lösung innerhalb 1200' Beobachtungszeit erreicht.

Wir betrachten jetzt ein Gemisch von 499.3 ccm $0.01\ n\ \text{HNO}_3$ + 49.78 ccm $0.1\ n\ \text{HJ}$ + 49.38 ccm wechselnder Konzentrationen an KNO_2 . Hierbei hat die Salpetersäure nur die Aufgabe, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen, und erfüllt auch bei der vorstehenden Verdünnung keine weitere merkbare Wirkung; denn erst bei einer 0.05 — $0.07\ n$ Konzentration beginnt sie laut meinen Versuchen die Erscheinungen zu zeigen, von denen im folgenden Abschnitte (S. 70) die Rede ist. Jede der folgenden Versuchsreihen (Tabelle VIII) ist das Mittel aus zwei gesonderten Versuchen. Auch hier beziehen sich die Zahlen auf je 10 ccm einer $\frac{1}{400}\ n$ Lösung und geben die in der Zeit t entstandene Menge Jod an, die mittels ungefähr $\frac{1}{400}\ n$ Thiosulfat gemessen wurde. Das Verhalten der salpetrigen Säure

¹ OSTWALD, Grundlinien (1900), S. 337. SSAPOSHNIKOW arbeitet augenblicklich „über den Zustand der salpetrigen Säure in wässrigen Lösungen“. Aus dem mir allein zugänglichen, bisher veröffentlichten Referate (Zentralblatt 1900, II, S. 708) konnte ich nicht ersehen, wie weit seine Beobachtungen hier in Betracht kommen.

² Für Stickoxyd wurde er von WINKLER bestimmt, siehe: LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen (1894), S. 258.

Tabelle VIII. Versuche mit
1. unter Luftabschluß,

1. Bei Luftabschluß				2. Bei Luftzutritt			
	$x = 0.0,207^1$	0.0,233	0.0,381	0.0,834 ¹	0.0,418 ¹	0.0,207 ¹	0.0,110
$t = 2'$	5.98	0.75	0.02	19.85	12.80	9.25	7.04
4	6.55	1.01	0.07	—	—	—	7.05
6	6.80	1.11	0.13	20.12	12.91	9.81	7.03
8	7.14	1.16	0.18	—	—	—	7.08
10	—	1.21	0.23	20.25	13.06	9.84	7.12
15	—	1.25	0.28	—	—	9.87	7.22
20	7.25	1.27	0.36	20.22	13.01	9.92	7.37
25	—	1.29	0.44	—	—	10.04	—
30	—	1.31	0.50	20.12	13.49	10.12	7.58
45	—	1.34	0.55	—	13.54	10.38	7.81
60	7.56	1.36	0.64	20.17	13.44	10.41	8.73
75	—	1.37	0.65	—	—	10.60	8.98
90	—	1.37	0.67	—	—	10.93	9.09
120	7.82	1.39	0.72	19.97	13.67	11.10	9.55
150	—	1.42	0.74	—	—	11.14	—
180	—	1.43	0.77	19.33	13.40	—	11.17
240	—	1.46	—	19.33	13.79	—	—
300	8.13	1.49	—	—	—	—	—
1000	—	—	—	19.23	13.90	11.16	—
1200	10.77	3.04	1.63	—	—	—	—
5000	—	—	—	—	—	—	—
Der dem zugehörigen x entsprechende HJ	8.28	0.93	0.16	33.34	16.72	8.28	4.40

während der Reaktion liefs sich begreiflicherweise nicht titrimetrisch verfolgen.

Aus der Vergleichung der Tabellen VII und VIII folgt sofort, dafs die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff viel schneller verläuft als jede einzelne Zersetzung derselben Stoffe sowohl bei möglichstem Abschluß der Luft, wie bei Luftzutritt. Die Versuche bei Abschluß der Luft finden noch eine genügende Erklärung, wenn man eine direkte Umsetzung zwischen den beiden Stoffen nach einer der folgenden Gleichungen annimmt: $H_2 + J' + NO'_2 = H_2O + J + NO$ oder: $N(OH)_3 + HJ = NO + 2H_2O + J$. Bei den Versuchen unter Luftzutritt mufs man eine Beteiligung des Sauerstoffs erwarten. Nach VOLHARD² wird die salpetrige Säure sich fortwährend aus dem bei ihrer Zersetzung entstehenden Stickoxyd ergänzen. Diese Annahme aber widerspricht den Versuchen der

¹ Die Zahlen dieser Reihen sind nur beim schnellsten Titrieren zu erhalten, weil an der Luft die Reaktion teils schon nach einer Minute bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs weitgeschritten ist.

² l. c.

0.0,833 n HJ + x n HNO₂:

2. bei Luftzutritt.

0.0,530	0.0,264	0.0,130	0.0,671	0.0,381	0.0,209	0.0,106	0.0,513	0.0,251
5.26	4.13	1.97	0.65	0.18	0.05	0.00	0.00	0.00
5.60	4.97	2.72	1.21	0.34	0.13	0.01	0.00	0.00
—	5.05	3.25	1.52	0.55	0.20	0.02	0.00	0.00
5.66	5.05	3.69	1.88	0.68	0.25	0.05	0.00	0.00
5.77	5.06	3.95	2.11	0.78	0.30	0.12	0.00	0.00
5.84	5.11	4.23	2.74	1.11	0.41	0.17	0.01	0.00
5.90	5.12	4.29	3.07	1.40	0.56	0.22	0.01	0.00
—	5.17	4.32	3.36	1.55	0.66	0.25	0.04	0.00
6.24	5.25	4.44	3.65	1.72	0.75	0.28	0.07	0.00
—	5.29	4.66	4.08	2.14	0.91	0.34	0.11	0.00
6.42	5.30	4.79	4.28	2.47	1.19	0.43	0.15	0.00
6.75	5.36	4.97	4.45	2.60	1.32	0.50	0.18	0.01
7.07	5.40	5.16	4.67	2.76	1.43	0.58	0.21	0.03
—	5.61	5.58	4.88	3.04	1.58	0.66	0.24	0.07
—	—	5.89	4.99	3.23	1.64	0.72	0.26	0.12
8.77	6.17	5.98	5.06	3.27	1.75	0.81	0.28	0.15
10.10	—	—	—	3.52	1.91	0.94	0.28	0.16
—	—	6.54	—	3.57	2.00	0.97	0.31	—
15.02	13.01	9.61	8.03	3.59	2.18	1.07	0.43	0.20
—	—	—	—	—	2.01	—	—	—
—	—	—	—	3.54	2.00	1.10	0.43	—
2.12	1.06	0.52	0.27	0.15	0.08	0.04	0.02	0.01

Tabelle VIII, die eine deutliche Begrenztheit der salpetrigen Säure erkennen lassen.

Es ist bis jetzt nichts bekannt, wie man sich eine derartige Reaktion näher vorstellen kann. Man kann sich die Regeneration auf zweierlei Weise deuten. Einmal nimmt man an, daß eine Regeneration aus dem entstehenden Stickoxyd nach den Gleichungen erfolgt: $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$. Unter alleiniger Voraussetzung dieser Formel wird die Reaktion bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs vorwärts schreiten. Da nun aber meine Versuche dies nicht bestätigen, so läßt sich ferner denken, daß eine Oxydation des Stickoxyds zu Stickdioxid und daraus eine teilweise Rückbildung zu salpetriger Säure stattfindet, entsprechend den Gleichungen: $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$; $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. Bei Gültigkeit dieser Annahme muß eine völlig begrenzte Regeneration eintreten, der Wirkungswert der salpetrigen Säure muß einundehalbmal größer gefunden werden als der zugefügten Menge entspricht. Auch dieses können meine Versuche nicht bestätigen; denn der Wirkungswert schwankt zwischen dem $\frac{1}{2}$ —20fachen der zuge-

fügten salpetrigen Säure. Die Versuchsreihen mit einem Gehalt von über $0.0_3530\ n$ möchte ich indes von der weiteren Betrachtung ausschließen, da hier die möglichen Vorgänge noch mannigfacher sein können; die übrigen Ergebnisse zeigen dann durchgehends einen um 8—20 mal erhöhten Wirkungswert der salpetrigen Säure. Wie ist dies zu denken? Die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff erfolgt stets zum Anhydrid der salpetrigen Säure N_2O_3 ; dieses setzt sich zum größeren Teil mit Wasser in salpetrige Säure um, zum kleineren Teil zerfällt es in Stickoxyd und Stickdioxyd. Letzteres aber wird durch Wasser nur in begrenztem Mafse zu salpetriger Säure verwandelt.

Eine ausgeprägte Reaktionsordnung ist von einem so verwickelten Vorgang nicht zu erwarten. Die Lösungen mit einem Gehalte von $0.0_3234\ n$ — $0.0_4209\ n$ deuten auf eine solche zweiter Ordnung, die ich freilich zahlenmäfsig nicht herausrechnen liefs. Bei noch größeren Verdünnungen der salpetrigen Säure finden wir ein anfangs allmähliches Ansteigen der Reaktion zu einem Maximum der Geschwindigkeit und von da an erst den gewöhnlichen Abfall. Ausdrücklich sei in Bezug auf diese letztere Gruppe erwähnt, dafs hierbei das Versagen des Indikators berücksichtigt wurde; für die Erscheinung selbst habe ich keine genügende Erklärung.

Die Gruppe, welche auf eine Reaktion zweiter Ordnung deutet, bemühte ich mich durch Wechsel in der Konzentration des Jodwasserstoffs näher zu ergründen. Tabelle IX giebt die Zusammenstellung der diesbezüglichen Versuche, die Deutung der Zahlen folgt aus Tabelle VIII.

(S. Tabelle IX, S. 69.)

Diese Versuche sagen: Wenn x die Konzentration der salpetrigen Säure ist und y die der Jodwasserstoffsäure, so zersetzt sich eine Lösung mit den Konzentrationen x und $y/2$ gerade so schnell, wie eine der Konzentration $x/2$ und y . Diese Eigenschaft kann aber nur Gleichungen gerader Ordnung zukommen. Dementsprechend liefert auch eine graphische Darstellung der Kurven mit Hilfe der Koordinaten der Zeit (t) und der gemessenen Jodmenge (c) hyperbelartige Gebilde (Figur 3). Trotzdem führten Rechnungen nach dieser Seite nicht zu Reaktionskonstanten. Dennoch läfst sich die Folgerung schon jetzt ziehen, dafs der Wert, mit dem sich die salpetrige Säure wieder ergänzt, nicht nur von ihrer gegenwärtigen Menge und der Konzentration des Sauerstoffs abhängt, sondern auch in gesetz-

Tabelle IX. Versuche mit x n HNO_2 + y n HJ.

$x =$	0.000131,				0.0000667.			
$y =$	0.0 ₂ 835	0.0 ₂ 418	0.0 ₂ 209	0.0 ₂ 106	0.0 ₂ 835	0.0 ₂ 425	0.0 ₂ 210	0.0 ₃ 988
$t = 1'$	0.87	0.43	0.13	0.04	0.36	0.13	0.01	0.00
2	1.62	0.71	0.23	0.08	0.66	0.23	0.05	0.00
4	2.68	1.24	0.48	0.13	1.17	0.45	0.12	0.02
6	3.22	1.68	0.66	0.21	1.61	0.65	0.19	0.05
8	3.60	2.07	0.87	0.27	1.97	0.84	0.25	0.06
10	3.96	2.43	1.05	0.34	2.29	1.05	0.33	0.08
15	4.16	3.09	1.46	0.48	2.98	1.47	0.51	0.11
20	4.29	3.47	1.78	0.67	3.32	1.77	0.65	0.16
25	4.38	3.70	1.94	0.75	3.54	2.05	0.73	0.20
30	4.40	3.91	2.21	0.85	3.80	2.24	0.86	0.24
45	4.45	4.03	2.77	1.15	4.01	2.77	1.19	0.37
60	4.49	4.11	3.16	1.40	4.22	3.24	1.47	0.47
75	4.56	4.39	3.48	1.55	4.38	3.52	1.68	0.55
90	4.65	4.49	3.68	1.68	4.46	3.76	1.78	0.64
120	4.89	4.56	3.88	1.97	4.62	4.05	2.08	0.81
150	5.02	4.85	4.11	2.14	4.80	4.23	2.30	0.89
180	5.38	5.15	4.34	2.27	4.94	—	2.50	1.04
1400	13.83	10.50	5.76	3.06	7.74	6.65	4.14	2.09
2800	—	—	—	—	—	—	3.64	1.84
Der dem zu- gefügt x entspr. HJ	0.52	0.52	0.52	0.52	0.27	0.27	0.27	0.27
Überhaupt zersetzbare Menge an HJ	33.40	16.72	8.36	4.24	33.40	17.00	8.40	3.95

Fig. 3.

mäßiger Weise von der Konzentration des Stoffes, mit dem sie sich umsetzt.

2. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Den gewöhnlichen Verlauf einer Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff ersahen wir bereits aus der früheren Tabelle VI. Um einen Einblick in diesen verwickelten Vorgang zu erlangen, wurde zunächst Harnstoff zur Lösung gefügt, welcher die stets anwesende salpetrige Säure so weit als möglich in ihrer Konzentration zurückdrängt. Der Harnstoff war von KAHLBAUM bezogen und wurde als 0.26 *n* Lösung unter Wahrung der Versuchsbedingungen ungefähr 30' vor jedem Versuche dazu gethan. Die Zahlen der folgenden Versuchsreihen sind der Einheitlichkeit wegen wieder auf $\frac{1}{400}$ *n* Lösung berechnet, während sie durch $\frac{1}{250}$ *n* gemessen wurden.

Tabelle X. Versuche mit einem Gemisch von
1.65 *n* HNO₃ + 0.00833 *n* HJ + *x n* Harnstoff.

<i>x</i> =	—	0.0 ₂ 102	0.0 ₂ 186	0.0 ₂ 289	0.0 ₂ 339	0.0 ₂ 678	0.0 ₂ 779
<i>t</i> = 30'	1.06	0.70	0.42	0.23	0.21	0.26	0.25
60	1.56	0.90	0.61	0.33	0.32	0.35	0.34
90	1.98	0.96	0.64	0.42	0.40	0.43	0.42
120	2.07	0.99	0.67	0.53	0.51	0.51	0.51
150	2.19	1.08	0.80	0.62	0.62	0.61	0.62
180	2.36	1.15	0.93	0.68	0.67	0.66	0.67
210	2.42	1.21	0.98	0.72	0.70	0.70	0.70
240	2.45	1.29	1.02	0.74	0.75	0.75	0.75
270	2.45	1.34	1.06	0.87	0.86	0.90	0.88
300	2.66	1.48	1.31	1.10	1.07	1.07	1.09
1220	3.95	3.29	2.92	2.59	2.61	2.61	2.65
1260	3.95	3.34	2.95	2.65	2.70	2.72	2.71

Die vorstehenden Versuche beweisen, daß die Reaktion zwischen gewöhnlicher Salpetersäure und Jodwasserstoff durch Zusatz von Harnstoff verlangsamt wird, daß aber über eine bestimmte Konzentration hinaus die Wirkung des Harnstoffs nicht mehr zunimmt. Es erklärt sich dies unter der Annahme, daß der Harnstoff alle anwesende salpetrige Säure vernichtet, und daß ein Überschufs von ihm auf die noch bleibende Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff keinen Einfluß mehr ausüben kann. Über die Natur dieser Reaktion ist wohl kein Zweifel, wenn man die Ergebnisse der Tabelle X an der Hand einer graphischen Darstellung betrachtet. (Figur 4.)

Die Gegenwart von salpetriger Säure, so erkennen wir dabei, bewirkt stets zu Beginn der Reaktion einen erhöhten Umsatz an

Jodwasserstoff, wie dies nicht anders zu erwarten ist. Mit ihrer Abnahme wird der steile Anstieg der Kurve schwächer und verschwindet ganz, sobald die Konzentration des Harnstoffs über einen bestimmten Betrag steigt; von hier an decken sich alle Kurven und verlaufen flach und parallel selbst zu den Endzweigen der übrigen.

Fig. 4.

Eine solche Erscheinung kann wohl nur ihren Ausdruck in dem Bestehen einer Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff finden, wie sie die folgenden Formeln wiedergeben:

Denn wenn sie die Folge einer Reaktion (und dieser Fall ist denkbar) zwischen Jodwasserstoff einerseits und der Menge salpetriger Säure andererseits wäre, die auf Grund des Massenwirkungsgesetzes noch vorhanden sein muß, aber titrimetrisch nicht mehr nachweisbar ist, so müßte der Anstieg der Kurve analog denen bei Gegenwart der salpetrigen Säure anfangs bedeutend stärker erscheinen und nicht parallel mit den anderen, sondern flacher verlaufen.

Wenn dieser Vorgang zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff bei Gegenwart von Luft verläuft, so kann er indes eine Folge-reaktion der entstehenden salpetrigen Säure mit Jodwasserstoff auslösen und wird dies thun, sobald die Konzentration der salpetrigen Säure eine genügende Höhe erreicht. Sie wird aber ausbleiben, wenn die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Harnstoff eine

erheblich grössere Geschwindigkeit hat als die zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff. Nun hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion bekanntlich von der zugefügten Menge ab. Wäre also die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff meßbar gegen die zwischen salpetriger Säure und Harnstoff, so müßte ein erhöhter Umsatz von Harnstoff die Folgereaktion beliebig herabdrücken können. Auch dies findet in meinen Versuchen kaum eine Bestätigung und zwingt zu der Annahme, daß bei Gegenwart von Harnstoff eine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure nur die reine Reaktion zwischen diesen beiden Stoffen ergibt.

Um die vorstehende Reaktion noch etwas näher kennen zu lernen, wurde sowohl die Konzentration der Salpetersäure, wie die der Jodwasserstoffsäure einer Änderung unterworfen. Die Zahlen auf Tabelle XI bezeichnen, wie stets, in $\frac{1}{400} n$ Lösung die auf je 10 ccm in der Zeit t ausgeschiedene Jodmenge.

Tabelle XI. Versuch mit einer Lösung von $0.0_2667 n$ Harnstoff
und a) $x n \text{ HNO}_3 + 0.0_2831 n \text{ HJ}$
b) $1.667 n \text{ HNO}_3 + x n \text{ HJ}$.

Art des Versuches: a)					b)				
$x =$	1.675	0.819	0.393	0.185	0.0_2833	0.0_2418	0.0_2207	0.0_2133	0.0_378
$t = 30'$	1.61	0.62	0.03	0.03	0.38	0.21	0.09	0.06	0.03
60	2.15	0.74	0.07	0.04	0.55	0.35	0.21	0.10	0.04
90	2.54	1.01	0.09	0.03	0.85	0.64	0.45	0.15	0.06
120	2.57	1.02	0.07	0.05	0.94	0.74	0.52	0.22	0.08
150	2.61	1.04	0.10	0.03	1.02	0.82	0.57	0.24	0.10
210	2.95	1.10	0.12	0.03	1.11	0.85	0.63	0.27	0.12
270	3.11	1.16	0.10	0.05	1.18	0.91	0.69	0.31	0.15
360	3.35	1.16	0.10	0.08	1.54	—	—	—	0.16
1305	4.60	1.61	0.19	0.10	3.94	2.28	1.79	1.30	0.60
2910	6.33	1.95	—	0.11	—	—	—	—	0.98

Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit überall mit abnehmender Konzentration abnimmt; eine weitere Gesetzmäßigkeit, die auf eine Reaktionsordnung Schlüsse gewinnen läßt, scheint aus meinen Zahlen nicht hervorzugehen.

Es bleibt nun noch der Einfluß der anwesenden Wasserstoffionen auf die vorstehende Reaktion zu untersuchen. Da die Salpetersäure an sich schon mit Jodwasserstoff reagiert, so kann aus der Änderung ihrer Konzentration kein Schlufs auf die Massenwirkung der Wasserstoffionen gezogen werden. Deshalb wurden vergleichende Versuche mit Salzsäure und Schwefelsäure angestellt,

deren Ergebnisse aus Tabelle XII folgen. Die Reinigung dieser Säuren unterlag selbstverständlich meiner Versuchsanordnung, da andernfalls völlig schwankende Werte erhalten wurden.

Tabelle XII.

Versuche über die Massenwirkung der Wasserstoffionen mit 0.00833 *n* HJ +

1. 1.67 *n* Säurelösungen bei Luftzutritt
 - a) ohne Zusatz,
 - b) bei Gegenwart von 0.0267 *n* Harnstoff;
2. *x n* HCl + 0.0067 *n* Harnstoff
 - a) bei Zutritt,
 - b) bei Abschlufs der Luft;
3. 1.667 *n* HNO₃ + 0.0067 *n* Harnstoff bei Luftabschlufs.

Art des Versuchs	1 a)	1 a)	1 a)	1 b)	1 b)	1 b)	2 a)	2 a)	2 b)	2 b)	3
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	<i>x</i> = 1.67	<i>x</i> = 0.83	<i>x</i> = 1.67	<i>x</i> = 0.83	—
<i>t</i> = 30'	1.77	0.28	0.23	0.20	0.15	0.15	0.14	0.06	0.00	0.00	0.07
90	3.01	0.31	0.27	0.70	0.29	0.27	0.28	0.14	0.01	0.01	0.44
150	3.30	0.39	0.29	0.86	0.34	0.31	0.35	0.17	0.04	0.01	0.53
240	3.78	0.46	0.39	1.05	0.38	0.34	0.41	0.20	0.09	0.03	0.80
330	3.81	0.49	0.43	1.17	0.41	0.39	0.43	0.21	0.10	0.06	0.85
1320	5.24	1.25	1.05	3.11	1.12	1.00	1.15	0.58	0.21	0.09	2.03

An der Hand dieser Tabelle können wir folgende Schlüsse ziehen:

Bei Anwesenheit der Salpetersäure geht die Reaktion viel schneller vor sich, wie bei Anwesenheit der anderen Säuren. Diese Beschleunigung kann man auf Grund der vorangegangenen Erörterungen nur der eigentlichen Reaktion zwischen HNO₃ + HJ zuschreiben. Will man künftig diesen Vorgang weiter verfolgen, so muß man unter Sauerstoffabschlufs arbeiten. Andernfalls lagert sich eine Reaktion zwischen dem Luftsauerstoff und dem Jodwasserstoff darüber derart: $2\text{H} \cdot + 2\text{J} \cdot + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$. Diese Reaktion, die in neutraler Lösung bei meinen Beobachtungszeiten nicht mehr meßbar ist, wird durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen beschleunigt.

3. Die Reaktion zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Jodwasserstoff.

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten einen Einblick in jede der einzelnen Reaktionen gewonnen haben, die sich abspielen, sobald man gewöhnliche Salpetersäure mit Jodwasserstoff zusammenbringt, wollen wir noch kurz mit Hilfe einer einfachen Zeichnung

(Figur 5), die aus den Versuchen der Tabelle XIII folgt, das Zusammenwirken dieser drei Stoffe betrachten. Danach stellt sich die kombinierte Reaktion als eine Beschleunigung der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff durch die anwesende Salpetersäure dar, die in gewöhnlicher Weise mit Jodwasserstoff reagiert. Dieselbe Reaktionsbeschleunigung zwischen salpetriger Säure und

Fig. 5.

Jodwasserstoff wird auch durch Salzsäure erreicht (Tabelle XIV), sie ist also als eine Folge der Massenwirkung von Wasserstoffionen zu betrachten.

Es ist hier noch zu erwähnen, daß die bei meinem Vorgang entstehenden Trijodionen eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, die für vergleichende Versuche bedeutungslos bleibt. Das Nähere darüber ist in einem späteren Abschnitt mitgeteilt.

C. Die Reaktion bei Gegenwart geringer Mengen von Kationen.

Für die nachfolgenden Versuche wurden unter Wahrung meiner Versuchsanordnung nur solche Salze benutzt, die mit meinem Reaktionsgemisch in einer 0.00833 *n* Lösung keinen Niederschlag abscheiden. Die Konzentration dieser Salzlösungen blieb ferner stets so gering, daß praktisch eine völlige Dissoziation in ihnen voraussetzen war. Unter den zur Auswahl stehenden Salzen wurden nur einige untersucht und zwar hauptsächlich solche, die bei anderen

Tabelle XIII.

Vergleichende Versuche zwischen einer Lösung von 0.00843 n HJ + :

1 a) 1.697 n HNO_3 , 2 a) 1.697 n HNO_3 ,
 b) 0.0₃131 n HNO_2 , b) 0.0₄667 n HNO_2 ,
 c) 1.697 n HNO_3 + 0.0₃131 n HNO_2 ; c) 1.697 n HNO_3 + 0.0₄667 n HNO_2 .

Art des Versuches	1				2			
	a	b	c	a+b	a	b	c	a+b
$t=1'$	0.14	0.90	3.00	1.04	0.14	0.32	1.25	0.46
2	0.25	1.75	3.83	2.00	0.25	0.61	1.85	0.86
4	0.30	2.51	4.78	2.81	0.30	1.13	2.70	1.43
6	0.42	3.18	5.02	3.60	0.42	1.51	3.38	1.94
8	0.49	3.65	5.07	4.14	0.49	1.81	3.78	2.30
10	0.55	3.87	5.09	4.42	0.55	2.07	3.95	2.62
15	0.62	4.02	5.22	4.64	0.62	2.73	4.02	3.35
20	0.71	4.16	5.44	4.87	0.71	3.09	4.40	3.80
25	0.77	4.28	5.51	5.05	0.77	3.33	4.60	4.10
30	0.82	4.35	5.61	5.17	0.82	3.63	4.77	4.44
45	0.97	4.41	5.67	5.38	0.97	3.98	4.89	4.95
60	1.09	4.55	5.69	5.64	1.09	4.22	5.22	5.31
75	1.22	4.56	5.68	5.78	1.22	4.43	5.49	5.65
90	1.32	4.69	6.07	6.01	1.32	4.59	5.84	5.91
1200	festes Jod	13.37	festes Jod	—	festes Jod	10.40	festes Jod	—

Tabelle XIV.

Versuche mit einer Lösung von 0.00848 n HJ + :

1. 1.697 n HNO_3 ,
2. 1.697 n HNO_3 + 0.0₄667 n HNO_2 ,
3. 1.75 n HCl + 0.0₄667 n HNO_2 .

Art d. Versuch.	1	2	3	1+3	2-(1+3)
$t=2'$	0.27	1.90	1.54	1.81	-0.09
6	0.45	3.41	2.92	3.37	-0.04
10	0.55	3.93	3.31	3.86	-0.07
15	0.63	4.06	3.47	4.10	+0.04
30	0.81	4.73	3.95	4.76	+0.01
60	1.10	5.24	4.18	5.28	+0.04
90	1.36	5.48	4.40	5.76	-0.08
120	1.55	6.17	4.74	6.28	+1.11

Reaktionen katalytische Wirksamkeit gezeigt hatten. Es wurden deshalb dem Experimente die Nitrate der folgenden achtzehn Kationen unterworfen:

K⁺, NH₄⁺; Be⁺⁺, Ba⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Te₄O₇⁺⁺,
 UO₂⁺⁺; Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺; Th⁺⁺⁺.

1. Herstellung und Reinigung der verwendeten Salze.

Diese Salze wurden mit Ausnahme des $\text{Te}_4\text{O}_7(\text{NO}_3)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ¹ mehr oder weniger großen Reinigungen unterzogen und danach quantitativ analysiert.

Nach wiederholtem Aus- und Umkrystallisieren erhielt ich aus vollkommen staubfreier Lösung, die immer nur durch gehärtete Filter geschickt war, in guten Krystallen aus bester käuflicher Ware KNO_3 und $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, in wenig guten Krystallen das Salz des Thors mit 39.4% ThO_2 . Eine andere Reihe stellte ich mir durch Lösen ihrer reinsten käuflichen Metalle in der für meine Zwecke verwendeten Salpetersäure dar; dabei wurde die Lösung filtriert, wiederholt eingedampft, und die Krystallmasse ein- bis dreimal umkrystallisiert. So gewann ich $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und das äußerst unbeständige $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, während die Krystalle des Aluminiumnitrats² trotz ihrer klaren Wasserlöslichkeit nach Analyse und Reaktion stets basische Natur behielten. Hierbei sei erwähnt, daß Kuprinitrat und Ferrinitrat außerdem noch aus von mir elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen bereitet und untersucht wurden.

Eine weitere Menge von Nitraten erhielt ich aus ihren entsprechenden besten käuflichen Karbonaten, die ich nochmals wusch, auflöste und danach wie oben weiter behandelte. So wurden ausgezeichnete Krystalle von Ba, Mg, Cd, Ni, Co und Mn erzielt.

Das Ammoniumnitrat bereitete ich mir durch Überdestillieren von gereinigtem Ammoniak in die zugehörige Menge Salpetersäure bis zum Farbenumschlag des Indikators. Dabei krystallisierte das Salz aus und wurde bis zur Benutzung in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. Beryllnitrat³ und Chromnitrat konnten nicht fest erhalten werden. Letztere Lösung bezog ich von MERCK und filtrierte sie wiederholt. Erstere bereitete ich mir aus Beryll oxyd, das ich früher dargestellt hatte, indem ich dies nochmals reinigte, löste, danach eindunstete und filtrierte.

Das Ferronitrat wurde stets erst kurz vor dem Versuche aus gleichwertigen Mengen von Baryumnitrat und Ferrosulfat in wässriger Lösung hergestellt. Das dabei benutzte Ferrosulfat ent-

¹ Dieses Präparat stellte mir Herr ZAPPE als rein und analytisch obiger Formel entsprechend gütigst zur Verfügung.

² Vergl. DAMMER, III, S. 106.

³ DAMMER, II, 2, S. 405 kennt das Salz: $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

stammte teils wiederholt frisch umkrystallisierter käuflicher Ware, teils einem Präparat, das durch Auflösen elektrolytisch niedergeschlagenen Eisens in Schwefelsäure,¹ stets natürlich unter möglichstem Luftabschluß gewonnen war.

Bei allen Salzen wurde die größte Sorgfalt darauf verwendet, daß durch zu großen Überschuß an Salpetersäure und deren Konzentrierung keine salpetrige Säure entstand. Liefs sich solche nachweisen, so wurden derartige Krystalle nicht zur Untersuchung gelassen. Salze, wie die des Mangans und Eisens, die sich an Luft und Licht zersetzen, wurden bis zur ihrer Verwertung unter Abschluß derselben aufbewahrt.

2. Die Wirkung der Salze mit Ausnahme derer des Eisens.

Die Lösungen, welche zunächst untersucht wurden, hatten bis auf $\frac{1}{2}\%$ genau stets einen Gehalt von $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + 0.00833\ n\ \text{HJ} + 0.00833\ n\ \text{MeNO}_3$, die zum Vergleich damit dienenden einen solchen von $1.675\ n\ \text{HNO}_3 + 0.00833\ n\ \text{HJ}$. Das Salz selbst wurde als $0.100\ n$ Auflösung in meinem Versuchswasser zu dem Reaktionsgemisch gefügt. Bei dem Tellursalze erfolgte diese Auflösung in $2.000\ n$ Salpetersäure, damit sich kein Niederschlag von telluriger Säure abschied. Der zugehörige Vergleichsversuch wurde selbstverständlich entsprechend geregelt. Die Titrationsen der gefärbten Lösungen von Cu, Ni, Co, UO_2 und den später zu besprechenden Eisensalzen geschahen in Bezug auf eine gleichstarke gewöhnliche Lösung dieser Metalle.

Es ist nun nicht angebracht, alle meine Versuche dieser Art aufzuführen; denn sie sämtlich mit Ausnahme derer über die Eisensalze bezeugen immer wieder ein und dasselbe, nämlich daß ein Einfluß der zugefügten Kationen höchstens innerhalb der Fehlergrenze gesucht werden kann, die aus meiner Versuchsanordnung folgt, und die ich auf 1% sicher annehme. Bemerkenswert ist, daß sich unter diesen indifferenten Kationen auch Ba, Cd, Cu, Ni, Mn, UO_2 und Cr finden, die in den Arbeiten von OSTWALD,² WAGNER,³

¹ Auffällig entwickelt sich auch hier der brenzliche Geruch, der die Auflösung des gewöhnlichen Eisens begleitet, obgleich dies Eisen, das aus Oxalsäurelösung stahlgrau niedergeschlagen war, gut gewaschen wurde.

² OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1887), 127.

³ WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 33.

PRICE,¹ SCHILOW,² BINNECKER,³ BERTRAND⁴ und BALL⁵ als Träger von Reaktionen zeitlich beeinflussenden Momenten festgestellt sind.

Als Beleg dessen mögen die folgenden Versuchsreihen (Tabelle XV—XVII) über Cd, Cr und Cu dienen. Die Zahlen dieser Tabellen sind die Originalzahlen, die auf je 10 ccm Flüssigkeit an zersetztem Jod gemessen wurden; sie zeigen deutlich den im Abschnitt über „die Fehlergrenze der Methode“ erwähnten schwankenden Reaktionsverlauf. Die Versuche geschahen so, daß die Gefäße *A* und *C* mit der zum Vergleich dienenden Füllung beschickt waren, die Gefäße *B* und *D* aber mit dem zu untersuchenden Metall; je zwei Versuche *A* und *B*, bezüglich *C* und *D* gehören zusammen.

Tabelle XV. Versuche bei Gegenwart von 0.00833 *n* Cd⁺.

Die Zahlen beziehen sich auf

$\frac{1}{105}$ *n* Lösung.

Gefäß: a)	<i>A</i>	<i>B</i>	b) <i>C</i>	<i>D</i>
<i>t</i> = 30'	1.20	1.21	1.30	1.40
60	1.58	1.55	1.63	1.41
90	1.75	1.65	1.84	1.69
120	1.93	1.85	1.98	1.78
150	2.01	1.95	1.98	1.93
180	2.13	2.05	2.18	2.09
210	2.19	2.13	2.24	2.15
240	2.33	2.23	2.39	2.28
270	2.31	2.31	2.47	2.34
300	2.49	2.45	2.64	2.44
330	2.51	2.53	2.75	2.64
360	2.65	2.63	2.84	2.64
390	2.73	2.71	3.03	2.74
420	2.83	2.75	3.23	2.96
450	2.91	2.81	3.23	3.10

Tabelle XVI. Versuche bei Gegenwart von 0.00833 *n* Cr⁺⁺⁺.

Die Zahlen lauten auf

$\frac{1}{256}$ *n* Lösung.

Gefäß: a)	<i>A</i>	<i>B</i>	b) <i>C</i>	<i>D</i>
<i>t</i> = 30'	3.09	3.19	3.04	3.13
60	3.56	3.61	3.50	3.64
90	3.85	3.79	3.68	3.85
120	3.91	4.00	3.78	3.89
150	4.05	3.97	3.88	4.05
180	4.09	4.06	4.15	4.14
210	4.19	4.14	4.20	4.20
240	4.28	4.22	4.38	4.37
270	4.41	4.39	4.54	4.49
300	4.62	4.39	4.68	4.59
330	4.63	4.47	4.90	4.73
360	4.69	4.59	5.12	4.98
390	4.81	4.71	5.14	5.09
420	4.93	4.85	5.33	5.32

(S. Tabelle XVII, S. 79.)

Ein eingehender Vergleich der drei Tabellen, besonders von XV und XVII, weist vortrefflich auf Eigentümlichkeiten zwischen Reaktion und Gefäß hin. Daß selbst die größten Abweichungen

¹ PRICE, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 474.

² SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 513.

³ BINNECKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, (1887), 3058.

⁴ BERTRAND, *Compt. rend.* **124** (1897), 1355.

⁵ BALL, *Journ. Chem. Soc.* **71** (1897), 641.

Tabelle XVII.

Versuche bei Gegenwart von $0.00833 \text{ n Cu}^{+1}$.

Die Zahlen beziehen sich auf $\frac{1}{107.6} \text{ n Lösung}$.

Gefäß:	a) A	B	b) C	D	Gefäß:	a) A	B	b) C	D
$t = 30'$	1.20	1.23	1.18	1.19	$t = 330'$	2.48	2.50	2.75	2.61
60	1.47	1.56	1.43	1.45	360	2.67	2.66	2.81	2.65
90	1.75	1.63	1.81	1.67	390	2.70	2.69	2.97	2.74
120	1.87	1.75	1.85	1.73	420	2.78	2.77	3.18	2.98
150	1.97	1.75	1.95	1.80	450	2.89	2.78	3.27	3.12
180	2.13	1.97	2.19	2.09	480	2.96	2.90	3.33	3.16
210	2.17	2.10	2.23	2.11	510	3.05	2.93	3.38	3.17
240	2.31	2.23	2.35	2.18	540	3.11	3.01	3.45	3.29
270	2.32	2.30	2.42	2.33	1335	6.40	6.07	6.93	7.24
300	2.45	2.42	2.59	2.42					

als Schwankungen um einen Mittelwert angesehen werden können, ergibt die Fortsetzung der Versuchsreihe XVIIa, die ich zu diesem Zwecke nachfolgen lasse.

Tabelle XVII a (Fortsetzung).

Gefäß:	a) A	B	A—B
$t = 1335'$	6.40	6.07	+ 0.33
1455	6.76	6.39	+ 0.37
1575	7.11	6.67	+ 0.44
1695	7.25	6.87	+ 0.38
1815	7.33	6.99	+ 0.34
2775	7.55	7.55	± 0.00
2925	7.53	7.57	— 0.04
3225	7.57	7.66	— 0.09

Man könnte nun behaupten, daß die Konzentrationen der Salze nicht stark genug sind, um eine meßbare katalytische Wirkung hervorzurufen. Es ist aber zu bedenken, daß bei größerer Konzentration das nicht dissoziierte Salz in erheblicher Menge auftritt, und es sich bei mir nur darum handelt die Wirkung der Kationen, nicht der Salze zu untersuchen. Außerdem kommt in Betracht, daß nach den Arbeiten von MENSCHUTKIN² ein verändertes Lösungsmittel eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit voraussehen läßt; solche Veränderungen können aber nach OSTWALD,³ SPOHR⁴

¹ Hier ist eine geringe Reaktion der Formel $\text{Cu}^{+1} + \text{J}' \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{J}$ zu bemerken, die die obige Reaktion mit einem konstant bleibenden Unterschied von im Mittel 0.16 ccm überlagert.

² MENSCHUTKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 41.

³ OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* **23** (1880), 209.

⁴ SPOHR, *Journ. prakt. Chem.* **33** (1886), 265.

und KOELICHEN¹ auch durch gröfsere Mengen von Salzen bewirkt werden. Trotzdem habe ich bei einem Metalle die Wirkung einer gröfseren Konzentration untersucht, nämlich bei Cadmium, wobei ich bis zu Konzentrationen von 0.15 *n* gegangen bin, ohne dafs eine katalytische Wirkung in der Reaktion sichtbar wurde (Tabelle XVIII).

Tabelle XVIII.

Versuche mit einer Lösung von $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + 0.00833\ n\ \text{HJ} + x\ n\ \frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$.

Die Zahlen beziehen sich auf eine $\frac{1}{419.2}\ n$ Lösung.

$x =$	0.02833	0.00250	0.0750	0.154
Gefäfs:	A	B	C	D
$t = 2'$	1.26	1.09	1.11	1.07
15	3.01	2.78	2.90	3.08
30	3.86	3.74	3.73	3.98
45	4.26	4.04	4.40	4.55
60	4.55	4.46	4.69	4.81
210	5.46	5.42	5.65	5.74
225	5.45	5.30	5.73	5.80
330	5.89	5.86	5.83	5.90
345	6.21	6.25	6.20	6.38

Wir können also sagen, dafs ausserhalb der Versuchsfehler die oben genannten sechzehn Salze in den untersuchten Verdünnungen keine katalytische Wirkungen ausüben.

3. Die Wirkung der Eisensalze.

Fügt man zu einem Gemisch von Salpetersäure und Jodwasserstoff Ferrinitrat, so erfolgt eine erhöhte Abscheidung von Jod. Nun ist aber bekannt, dafs Ferrisalze an sich mit Jodwasserstoff auch eine Reaktion ergeben entsprechend der Formel: $\text{Fe}^{+++} + \text{J}' \geq \text{Fe}^{++} + \text{J}$. Deshalb mußte zunächst dieser Einfluß bei den in Betracht kommenden Konzentrationen ermittelt werden, und dies geschah durch folgende vergleichende Versuche:

1. $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + 0.02833\ n\ \text{HJ} + 0.02833\ n\ \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2}$;
2. $1.675\ n\ \text{HNO}_3 + 0.02833\ n\ \text{HJ}$;
3. $0.02833\ n\ \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2} + 0.02833\ n\ \text{HJ}$.

¹ KOELICHEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 173.

Die Originalzahlen dieser Versuche, gemessen mit $\frac{1}{106} n$ Lösung, sind auf Tabelle XIX zusammengestellt. Eine einfache Rechnung im Anschluß daran ergibt, daß die Reaktion zwischen Salpetersäure, Jodwasserstoff und Ferrinitrat als eine einfache Überlagerung der beiden Reaktionen zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff einerseits und Jodwasserstoff und Ferrinitrat andererseits aufzufassen ist.

Hiermit ist bewiesen, daß Ferriionen auf unsere Reaktion nicht meßbar wirksam sind.

Ganz anders verhält es sich nun mit den Ferroverbindungen. Hier ist keine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferronitrat vorauszusehen, und trotzdem ist die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich unmeßbar groß. Denn sie ist in einer Lösung von $1.667 n \text{ HNO}_3 + 0.00833 n \text{ HJ} + 0.00784 n \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2}$ bereits nach 15 Minuten bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffes gediehen: ein Ergebnis, das man zwischen $1.667 n \text{ HNO}_3 + 0.00833 n \text{ HJ}$ zuweilen schon nach 24 Stunden erzielt, oft aber nach fünf Tagen noch nicht erreicht hat. Demnach scheint eine katalytische Wirkung der Ferroionen zu bestehen. Es ist indes noch notwendig, die Versuche nach verschiedenen Richtungen auszuarbeiten, um jeglichen Irrtum zu beseitigen.

Zunächst war zu erwägen, daß die früher beobachteten „Keime“ eine Rolle spielen konnten. Hier war besondere Rücksicht darauf zu nehmen, weil mit dem Ferronitrat stets wechselnde Mengen von Baryumsulfat, die aus der Wechselwirkung zwischen Ferrosulfat und Baryumnitrat herrührten, in das Gemisch gebracht wurden. Es wurde zunächst festgestellt, daß Ferrosulfat in gleicher Konzentration und bei einem Höchstgehalt von $0.01 n$ dieselbe Wirkung wie Ferronitrat ausübt. Das Anion spielt also keine Rolle — was kaum auffallen kann, da in dem Reaktionsgemisch die Menge der mit dem Eisen eingeführten Schwefelsäure gegenüber der der Salpetersäure verschwindet. Zu diesem Reaktionsgemisch mit Ferrosulfat wurde ferner frisch bereitetes Baryumsulfat gefügt, das ohne jeden Einfluß blieb.

Die Reaktionsbeschleunigung ist also an die Gegenwart des Ferroions gebunden. Es ist nun zunächst der Einwand zu beseitigen, daß doch eine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferronitrat besteht. Meine entsprechenden Versuche (Tabelle XX) blieben durchaus erfolglos.

Die nähere Betrachtung des Vorganges bietet noch zwei weitere Möglichkeiten gegen das Bestehen einer „katalytischen“ Wirkung der Ferroverbindungen. Erstens kann bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Ferronitrat Ferrinitrat gebildet werden nach der Gleichung: $\text{Fe}^{++} + 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$; dieses löst eine Folgereaktion zwischen sich und Jodwasserstoff aus. Wir müssen dann mehr Jod messen als der einfachen Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure entspricht, können dann freilich niemals mehr finden, als die Summe der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff einerseits und der Reaktion zwischen Ferrinitrat und Jodwasserstoff andererseits ergibt. Nun verläuft die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferrinitrat selbst bei größeren Konzentrationen, wie die Tabelle XIX zeigt, noch ziemlich langsam; sie kommt also für Konzentrationen, die der Zersetzung des Ferronitrats durch Salpetersäure entsprechen, sicher nicht mehr in Betracht, wie die Versuche der Tabelle XXI erläutern.

Tabelle XX. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2466\ n$ $\frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2} + x\ n$ HJ, gemessen mit $\frac{1}{400}\ n$ Lösung.

$x =$	0.0748	0.0124
$t = 10'$	0.00	0.00
20	0.00	0.00
60	0.00	0.00
120	0.00	0.00
180	0.00	0.00
1160	0.06	0.03
4065	0.18	0.10

Tabelle XXI. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2466\ n$ $\frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2} + x\ n$ HNO_3 , gemessen mit $\frac{1}{400}\ n$ Lösung.

	1. ohne Harnstoff,			2. $+ 0.0_267\ n$ Harnst.		
$x =$	1.818	0.602	—	1.818	0.602	
$t = 10'$	0.96	0.28	0.00	0.00	0.00	
20	1.15	0.29	0.00	0.00	0.00	
60	1.22	0.27	0.00	0.02	0.00	
120	1.28	0.34	—	0.05	0.00	
180	1.30	0.35	0.00	0.07	0.03	
1160	1.44	0.47	0.22	0.48	0.14	
4065	6.16	1.95	0.95	1.72	0.54	

Zweitens kann salpetrige Säure, welche von Anfang an zugegen war oder bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure entsteht, das Ferronitrat oxydieren, vielleicht nach der Formel: $4\text{N}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{NO}_2)_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Auch dann kann eine Folgereaktion nach oben besprochener Weise zu stande kommen.

Meine Versuche (Tabelle XXII) bestätigen das Vorhandensein einer Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ferronitrat und zwar unter fortschreitender Regeneration der salpetrigen Säure, ähnlich wie für Jodwasserstoff und salpetrige Säure. Indes spricht auch hier wieder der verhältnismäßig langsame Verlauf derselben bei den

Tabelle XXII. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2424 \text{ n } \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2} + x \text{ n HNO}_2$,

	berechnet auf $\frac{1}{400} \text{ n KMnO}_4$.			
$x =$	0.0 ₂ 811	0.0 ₂ 246	0.0 ₃ 629	0.0 ₃ 182
$t = 2'$	1.46	2.69	0.11	0.00
5	4.45	3.31	0.27	0.00
10	5.65	4.45	0.46	0.00
20	6.23	6.61	—	0.03
60	6.86	7.82	1.99	0.04
120	7.53	—	3.72	0.08
180	7.71	8.41	5.12	0.12
1400	17.96	16.00	10.50	5.12
4113	41.82	—	—	—

in Betracht kommenden Verdünnungen dagegen, daß die Reaktion zwischen dem entstehenden Ferriion und der Jodwasserstoffsäure zu erheblich meßbarem Betrage kommen kann.

Damit ist die Annahme berechtigt, daß wir im Ferroion einen „Katalysator“ der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff vor uns haben. Nachfolgend ist eine Tabelle gegeben, die zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Abnahme des Ferronitrates verlangsamt wird. Auffällig ist, daß ein verhältnismäßig sehr geringer Betrag an salpetriger Säure genügt, um die Zersetzung des Jodwasserstoffs dabei zu beschleunigen (Tabelle XXIII).

Tabelle XXIII. Versuche mit einer Lösung von $1.667 \text{ n HNO}_3^1 +$

$0.00833 \text{ n HJ} + x \text{ n } \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}{2}$, gemessen mit $\frac{1}{400} \text{ n}$ Lösung.

	1. ohne Harnstoffzusatz,					2. + 0.0067 n Harnstoff.				
$x =$	0.0 ₂ 748	0.0 ₂ 353	0.0 ₂ 191	0.0 ₂ 109	—	0.0 ₂ 748	0.0 ₂ 353	0.0 ₂ 199	0.0 ₂ 109	—
$t = 30'$	56.00	20.69	11.55	7.66	0.36	12.62	6.26	2.88	1.77	0.18
60	—	33.46	17.21	9.27	0.51	14.20	7.26	3.52	2.31	0.39
90	—	54.22	20.86	14.60	0.59	15.01	7.86	4.07	2.61	0.45
120	—	—	30.10	19.45	0.65	15.19	8.47	4.22	2.97	0.50
150	—	—	45.10	31.54	0.70	15.80	8.62	4.41	3.08	0.57
180	—	—	—	54.00	0.78	15.86	8.91	4.65	3.30	0.61
210	—	—	—	—	0.82	16.00	8.88	4.65	3.46	0.65
240	—	—	—	—	0.88	16.34	9.17	4.80	3.47	0.69
270	—	—	—	—	0.89	16.83	9.19	4.83	3.63	0.68
300	—	—	—	—	0.93	17.13	9.29	—	3.70	0.74
1440	—	—	—	—	2.47	—	—	15.33	8.43	1.79

¹ Der Gehalt der Lösung an HNO_2 beträgt: 0.0_410 n .

D. Über die Wirkung des entstehenden Jods.

OSTWALD,¹ PRICE¹ und andere fanden bereits, daß entstehendes Jod die Zersetzung des Jodwasserstoffs in der Zeiteinheit verzögert. Auch ich füge dazu meine entsprechenden Versuchsreihen; sie geben nichts Neues und sind auch nicht so schön. Bei meinen Zahlen ist bereits die ursprünglich vorhandene Jodmenge in Abzug gebracht, sie beziehen sich auf je 10 ccm einer $\frac{1}{261}$ n Lösung.

Tabelle XXIV.

Versuche mit einer Lösung von 1.667 n HNO_3 + $0.0_{\text{g}}833$ n HJ + x n J .

Versuchsreihe:	1	2	3	1—2	1—3
$x =$	$0.0_{\text{g}}176$	$0.0_{\text{g}}424$	$0.0_{\text{g}}799$	—	—
$t=30'$	0.78	0.73	0.71	+0.05	+0.07
60	1.05	1.01	1.06	+0.04	—0.01
120	1.29	1.29	1.32	± 0.00	—0.03
180	1.42	1.39	1.44	+0.03	—0.02
300	1.58	1.45	1.51	+0.13	+0.07
1230	2.54	2.47	2.26	+0.07	+0.28
1630	2.90	2.77	2.62	+0.13	+0.28
1789	3.04	2.95	2.63	+0.09	+0.41
2659	3.72	3.42	3.23	+0.30	+0.49
2816	3.82	3.59	3.30	+0.23	+0.52

Es tritt deutlich hervor, daß die unregelmäßigen Schwankungen nicht auf die Dauer den verzögernden Einfluß des Jods verdecken können. Auch eine ungleichmäßige Verdampfung würde bei weitem nicht der Höhe des Betrages entsprechen, wie mir Versuche bewiesen. Ein Grund dafür läßt sich darin finden, daß mit steigendem Jodgehalt die Konzentration der Monojodionen auf Kosten von Tri- oder nach höheren Polyjodionen abnimmt, letztere aber mindestens langsamer mit Salpetersäure reagieren. Nun kann jedoch die Bildung von Trijodionen aus den Monojodionen nur so lange vor sich gehen, als letztere vorhanden sind, das heißt: bis der Jodwasserstoff ungefähr höchstens zu zwei Drittel aufgebraucht ist. Späterhin muß die Einwirkung des Oxydationsmittels entweder überhaupt aufhören, oder aber es erfolgt Jodabscheidung in einer neuen Phase, die kolloid oder fest ist. Hierbei werden neue Jodionen gebildet, die die ursprüngliche Reaktion wieder in Gang bringen bis zur völligen Zersetzung. Soviel läßt sich vom Vorgang voraussehen.

¹ l. c.

Ich beobachtete nun, daß jedesmal, wenn in meiner Reaktion ungefähr die Hälfte bis zwei Drittel des anwesenden Jodwasserstoffs zersetzt war, nach dem vorausgehenden Abfall der Reaktion, wie er der Verminderung an Jodionen in der Flüssigkeit entspricht, eine außerordentliche Beschleunigung des Vorganges stattfand, so daß die Reaktion schon wenige Minuten darauf ihr Ende erreichte. Versuchte ich dieses titrimetrisch zu bestimmen, so war mir das nur innerhalb einer erheblichen Fehlergrenze möglich, weil der dabei entstehende Jodwasserstoff unter der Hand wieder zersetzt wurde. Erst wenn in konzentrierten Lösungen nach Tagen fast alles Jod krystallinisch ausgefallen war, blieb diese Erscheinung aus; verdünnte Lösungen behielten sie noch nach 10 000' bei. Ausgeprägt erhielt ich das eben Beschriebene zum ersten Male, als ich versuchte mit wechselnden Mengen von Jodwasserstofflösungen zu arbeiten, und zwar deshalb, weil die ursprünglich benutzten $0.0_2833\ n$ Jodwasserstofflösungen lediglich nicht lange genug verfolgt wurden. Diese Versuche seien darum als Tabelle XXV aufgeführt, die Zahlen sind wieder auf je 10 ccm einer $\frac{1}{400}\ n$ Lösung bezogen.

Stets und gleichzeitig mit dieser außerordentlichen Reaktionsbeschleunigung konnte ferner eine andere Erscheinung beobachtet werden: das Reaktionsgemisch nahm einen schmutzigen rotbraunen Farbton an, den ich einem besonderen Zustande des Jods zuschrieb, indem ich meinte, daß dieses Jod entsteht, sobald sich Trijodionen nicht mehr bilden können. Auf Veranlassung von Herrn Prof. WAGNER unternahm ich, diese Frage synthetisch zu prüfen. Es wurde so viel Jod im Jodwasserstoff gelöst, daß die Erscheinung in beliebig wechselnder Zeit selbst mit $0.0_2833\ n$ Lösungen erwartet werden mußte. Diese Versuche haben auf Tabelle XXVI ihre Zusammenstellung gefunden, ihre Zahlen sind auf 10 ccm einer $\frac{1}{400}\ n$ Lösung bezogen.

Man erkennt die Richtigkeit meiner Annahme. Eine genaue Bestimmung dieses Umkehrpunktes aus dem verzögerten Reaktionsverlauf in den beschleunigten ist aber nicht möglich. Seine Lage fällt ungefähr mit dem Höchstwert der möglichen Trijodionen zusammen. Es tritt auffallend vor dem Umkehrpunkte stets ein Zustand der Lösung ein, den ich als zitternd oder unstätig bezeichnen möchte, und der bei verdünnten Lösungen nicht so lange anhält, als bei konzentrierten. Als Beispiel aus Tabelle XXVI diene für letztere der Versuch $x = 0.00909$ und $y = 0.00522$, für erstere der mit $x = 0.00161$ und $y = 0.000020$. Die Zeitfolge ist

Tabelle XXV. Versuche mit einem Gemisch von $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + x\ n\ \text{HJ}$.

$x =$	0.0 ₂ 407	0.0 ₂ 214	0.0 ₂ 207	0.0 ₂ 193	0.0 ₂ 193	0.0 ₂ 113	0.0 ₃ 78	0.0 ₃ 73
$t = 15'$	—	—	0.95	—	—	1.39	2.58	1.17
30	2.00	2.19	1.15	2.86	2.82	4.62	2.73	3.44
60	3.49	3.45	1.23	3.39	3.38	5.07	3.09	3.38
90	4.68	4.28	2.72	3.55	3.56	5.61	3.00	4.68
120	5.53	4.65	3.38	3.71	3.70	—	—	3.23
150	6.84	5.06	3.91	3.83	3.83	4.71	3.12	—
180	8.42	16.50	4.32	3.93	3.98	—	—	3.53
210	9.80	15.50	11.29	3.98	4.04	4.84	3.08	—
240	21.19	—	—	4.21	4.12	—	—	3.49
270	24.00	16.00	11.87	11.05	28.50	4.79	2.95	—
300	27.82	—	—	25.50	—	—	—	3.20
1300	28.00	13.00	11.50	16.00	15.00	4.55	3.23	3.04
4200	8.50	5.20	5.75	—	—	4.15	3.21	—
Theoretischer Höchstver- brauch	16.28	8.56	8.28	7.72	7.72	4.52	3.12	2.92

Tabelle XXVI.

Versuche mit einem Gemisch von $1.818\ n\ \text{HNO}_3 + x\ n\ \text{HJ} + y\ n\ \text{J}$.

$x =$	0.00909				0.00403		0.00161	
$y =$	0.0 ₃ 114	0.0 ₃ 114	0.0 ₃ 325	0.0 ₂ 522	0.0 ₄ 57	0.0 ₂ 238	0.0 ₄ 20	0.0 ₂ 111
$t = 3'$	1.33	1.38	14.15	22.00	0.38	9.65	3.62	5.87
15	2.44	2.33	16.31	22.75	0.67	10.11	4.68	22.82
30	3.01	3.19	17.32	25.62	1.08	9.83	5.13	23.60
45	3.34	3.61	17.84	25.55	1.42	10.23	5.29	29.75
60	3.59	3.82	18.02	26.03	1.73	10.12	5.16	27.80
90	3.80	4.01	18.77	26.40	2.41	40.00	6.74	—
120	4.27	4.39	18.96	26.77	3.22	36.50	25.00	—
150	4.48	4.58	19.18	28.08	4.16	72.00	24.50	—
180	4.69	4.73	21.17	27.79	4.90	65.00	—	—
210	4.74	4.75	20.22	27.87	5.71	—	—	—
240	4.98	4.85	20.79	28.25	6.13	—	—	—
270	5.31	5.01	22.35	29.24	6.46	—	—	—
300	5.36	5.12	22.83	30.14	6.88	—	—	—
330	5.50	5.27	25.20	31.31	7.43	—	—	—
360	5.82	5.48	32.80	30.65	7.92	—	—	—
390	5.89	5.70	33.70	160.00	8.58	—	—	—
420	6.13	5.93	150.00	—	9.11	—	—	—
Theoret. be- rechn. Höchst- verbrauch	36.81	36.81	49.36	57.24	16.35	25.64	6.52	10.88

zu groß gewählt, um in der Tabelle selbst die Unstetigkeit der letztgenannten Reihe erkennbar zu machen; deshalb möchte ich sie nachfolgend noch einmal ausführlicher geben.

Tabelle XXVI a.

Versuche mit einem Gemisch von $1.818 \text{ } n \text{ HNO}_3 + 0.00161 \text{ } n \text{ HJ} + 0.0,20 \text{ J.}$

$t =$	3'	15'	20'	25'	30'	35'	45'	55'
	3.62	4.68	4.75	4.75	5.13	5.03	5.26	5.69
$t =$	60'	67'	75'	87'	90'	94'	97'	120'
	5.16	5.58	5.62	5.70	6.74	8.92	18.34	25.00

Die Zahlen würden ungefähr einer Kurve entsprechen, die ähnlich verläuft, aber umgekehrt gelagert, als sie WAGNER¹ für anormale Titrationsen freien Jods fand. Statt der Unstetigkeit tritt dort noch ein horizontaler Verlauf der Kurve auf, weil das Beobachtungsgebiet nicht umfangreich genug ist.

Man muß zunächst erwarten, daß entweder die Jodkrystalle selbst oder kolloidales Jod diese Erscheinungen bewirken. Versuche nach dieser Richtung scheiterten. Denn es lösen sich synthetisch zugefügte Jodkrystalle im Reaktionsgemisch langsam und, soweit es meßbar ist, quantitativ auf. Ferner liefs sich trotz peinlicher Untersuchung an der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff weder ein Umkehr- noch ein Unstetigkeitspunkt nachweisen. Man kann indes einwenden, daß hierbei entstehendes kolloidales Jod durch die anwesenden Neutralsalze sofort ausgefällt wurde; dann hätte das aber auch bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff in den Fällen, wo Neutralsalze zugefügt waren, entgegen den Versuchen stattfinden müssen.

Eine Erklärung der hier vorliegenden Erscheinung läfst sich in verschiedener Weise geben.

Sind die Monojodionen verbraucht, so handelt es sich zunächst um eine Reaktion zwischen Salpetersäure und Trijodionen. Diese verläuft sicher langsamer als die erstere, sonst könnte entstehendes Jod anfangs nicht verzögernd wirken. Nun kann aber eine Übersättigung der Lösung mit Trijodionen eintreten. Diese wird plötzlich aufgehoben, und es bildet sich eine neue Phase. Eine weitere Übersättigung tritt nun nicht wieder auf; vielleicht kommt es dann überhaupt nicht mehr zur Bildung von Trijodionen. Dadurch wird die ursprüngliche Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff wieder möglich und führt zur beobachteten Reaktionsbeschleunigung.

Für diese Annahme, auf die mich Herr Prof. WAGNER hinwies,

¹ WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899), 427. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn WAGNER selbst.

spricht die Thatsache, daß stark übersättigte Trijodlösungen leicht zu erhalten sind, wenn man konzentrierte Trijodkaliumlösungen durch Wasser verdünnt; solche Gemische scheiden nämlich nach längerem Stehen erhebliche Mengen von Jodkrystallen aus. Dagegen aber deutet der Umstand, daß die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff keinen Wendepunkt besitzt, und daß die außerordentliche Reaktionsbeschleunigung nicht durch eine Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure allein erklärt werden kann.

Eine andere Erklärung stützt sich auf die Eigenschaft kolloidaler Körper¹ viele von selbst verlaufende Vorgänge außerordentlich zu beschleunigen. Danach kann man sich denken, daß an der Oberfläche des kolloiden Jods genau ebenso, wie an den von mir nachgewiesenen „Keimen“ und „Rissen“ eine Erhöhung der Konzentration des Reaktionsgemisches stattfindet. Diese Erscheinung ist besonders für Gasreaktionen von Einfluß.² Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff ist jedoch eine Ionenreaktion, deshalb können wir dort keinen Umkehrpunkt beobachten. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff hingegen kann man teilweise als Gasreaktion auffassen, nämlich soweit als die Regeneration der salpetrigen Säure in Betracht kommt. Es ist also möglich, daß diese an der Oberfläche des kolloiden Jods viel schneller stattfindet, und dann vielleicht, bevor noch eine Umsetzung zu salpetriger Säure erfolgt, schon ihr Anhydrid eine Folgereaktion mit Jodwasserstoff auslöst.

Es spricht hierfür die außerordentliche Reaktionsbeschleunigung, die nur an die Gegenwart von kolloidem Jod gebunden zu sein scheint. Dieses kolloide Jod braucht beim Titrieren mit Thiosulfat nicht sofort zersetzt zu werden, daher erklärt sich die dabei fortlaufende Reaktionsbeschleunigung. Man kann diese hemmen, indem man von vornherein einen großen Überschuß von Thiosulfat zufügt, der immer noch klein bleibt gegenüber der Menge, die man beim langsamen Titrieren stets verbraucht. So fand ich zum Beispiel in einem von vielen ähnlich verlaufenen Versuchen beim langsamen Titrieren stets einen Verbrauch von 10.09—11.85 ccm meiner Thiosulfatlösung, während theoretisch nur 5.14 ccm möglich waren. Liefs ich aber von Anfang an 5.84—6.01 ccm aus meiner Bürette

¹ BREDIG, Über anorganische Fermente. Leipzig 1901.

² BODENSTEIN, Gasreaktion in der chemischen Kinetik, Leipzig 1898; ERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 448.

in starkem Strahle zufließen, so erfolgte selbst nach 60' Wartezeit kein erneutes Auftreten von Jod; fügte ich auf diese Weise nur 5.00—5.40 ccm dazu, so verbrauchte ich bis zum Ausitrieren noch weitere 2.04—5.00 ccm. Hier war die Farbe der Lösung die beschriebene trübe und rotbraune, der Versuch selbst war angestellt zur Beobachtung des Umkehrpunktes.

Während meiner ganzen Arbeit, soweit auf ihr vergleichende Schlüsse gebaut sind, wurde ein Wechsel in der Konzentration des Jodwasserstoffs bei der Reaktion zwischen gewöhnlicher Salpetersäure und Jodwasserstoff stets vermieden. Es geschah dies deshalb, weil hierbei andere Ergebnisse gefunden wurden, als zu erwarten ist. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff mußte sich nämlich selbst bei Gegenwart von salpetriger Säure stets mit abnehmender Konzentration jedes einzelnen dieser Stoffe verlangsamen. Meine Versuche bestätigen das für wechselnde Konzentration der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, ein einziges Mal aber nur für die der Jodwasserstoffsäure. In einer zweiten Versuchsreihe war überhaupt keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten und in vier weiteren durchgehends eine Zunahme bei abnehmender Konzentration. Auf Tabelle XXVII gebe ich die beiden ersten Versuchsreihen und eine der vier letzten in ihren Originalzahlen wieder ohne eine Erklärung zu versuchen; bemerke aber, daß für eine solche vielleicht meine Beobachtungen über die Wirkung des entstehenden Jods in Betracht kommen.

(S. Tabelle, S. 91.)

E. Über Versuche zur Aufklärung der Wirkung von „Keimen“.

Im Laufe der Arbeit wurden wiederholt Anordnungen gegeben, die darauf abzielten, die Natur der „Keime“ zu erkennen, welche meinen Versuchen die größten Schwierigkeiten bereiteten. Eisenhaltige Stoffe in der Laboratoriumsluft werden sicher als Keime wirken können, sobald sie als Ferroverbindungen in Lösung gehen. Jedoch ist schwerlich anzunehmen, daß die auf Seite 56 u. f. erwähnten außerordentlichen Beschleunigungen darin ihre alleinige Ursache finden. Denn die Grenze der nachweisbaren katalytischen Wirksamkeit der Ferroverbindungen wurde für die dort angewendeten Konzentrationen bei einer ungefähr 0.0₅.7 *n* Lösung gefunden;

Tabelle XXVII. Versuche mit

- a) 1.667 n HNO_3 + x n HJ , gemessen mit $\frac{1}{269} n$ Lösung;
 b) 1.667 n HNO_3 + x n HJ , gemessen mit $\frac{1}{220} n$ Lösung;
 c) 1.661 n HNO_3 + x n HJ , gemessen mit $\frac{1}{426} n$ Lösung.

Versuchsreihe:	a)				b)			
$x =$	0.0 ₂ 833	0.0 ₂ 418	0.0 ₂ 833	0.0 ₂ 418	0.0 ₂ 833	0.0 ₂ 833	0.0 ₂ 193	0.0 ₂ 193
$t = 30'$	1.43	1.21	1.55	1.11	1.58	1.61	1.56	1.48
60	1.95	1.71	1.71	1.50	1.80	1.81	1.86	1.85
90	2.06	1.99	1.90	1.79	1.90	1.87	1.96	1.97
150	2.58	2.19	2.56	2.16	2.07	2.14	2.11	2.11
210	2.82	2.43	2.84	2.52	2.13	2.25	2.19	2.24
270	3.09	2.55	—	—	2.19	2.34	3.80	15.92
1275	—	—	3.44	3.16	3 81	3.71	—	—

Versuchsreihe:	c)			
$x =$	0.0 ₂ 831	0.0 ₂ 831	0.0 ₂ 417	0.0 ₂ 214
$t = 30'$	0.91	0.91	1.08	2.19
60	1.17	1.12	1.73	3.54
90	1.40	1.41	2.39	4.28
150	1.71	1.78	4.16	5.06
210	2.02	2.18	5.55	15.00
270	2.50	2.47	6.46	16.00
1275	29.00	27.50	18.00	—

da die Gefäße 600 ccm Inhalt hatten, würde dies ungefähr 0.1 mg Eisen entsprechen. Die oben beschriebenen Beschleunigungen aber sind teilweise so stark, daß danach das Eisen centigrammweise hätte vorhanden sein müssen und dann sicher bemerkt wäre. Das oben erwähnte kolloidale Jod kommt vielleicht eher als Ursache in Betracht. Bevor ich es jedoch auffand, suchte ich in regelloser Weise nach verschiedenen Richtungen, die ich des Anführens für wert halte.

Mannit,¹ Alkohol, Formaldehyd,² Stärkelösung,³ feine und grobe Niederschläge von Baryumsulfat, Merkurijodid⁴ und Wismuttrijodid, Krystalle von Schwefel (rhombisch holoedrisch), Jod und Kupfervitriol, geglähter und sogar ungeglähter Platindraht blieben ohne Wirkung. Watte, die zum Filtrieren der Luft gedient hatte, und Filtrierpapier, das mit Staub bedeckt war, erzielten dann und wann ungleichmäßigen Reaktionsverlauf. Liefs man aber ein Gemisch

¹ Vgl. BIGELOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **26** (1898), 493.

² Vgl. HESS, *Zentralbl. Bakteriologie* **25** (1899), 444.

³ VOLHARD, l. c.

⁴ Vgl. KRÖNIG u. PAUL, *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 414.

meiner Reaktion an gewöhnlicher Luft stehen, so zeigten sich überall dort, wo ein beschleunigter Vorgang zu erkennen war, Stäubchen oder Risse im Glase. An diesen Stellen schritt oftmals die Reaktion bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs, ehe an anderen Stellen derselben Lösung ein Nachweis freien Jods erbracht werden konnte.

Gar nicht von Einfluß erweist sich die Flüssigkeitsoberfläche, obgleich hier eine stärkere Konzentration und Ergänzung des Luftsaauerstoffs erwartet werden kann. Giebt man aber Veranlassung zum Entstehen kleiner Luft- oder Kohlensäureblasen, so zeigt sich deren Oberfläche außerordentlich wirksam. Erfolglos wurde ferner untersucht, ob langsam zu einander getropfte Lösungen denselben Reaktionsverlauf wahren wie rasch zu einander gefügte, weil hier vielleicht ein Grund für die Entstehung kolloidalen Jodes gegeben werden kann. Endlich geschah eine gleichfalls ergebnislose Prüfung der Reaktion im homogenen elektrischen Felde, die nachstehend noch Stellung finden möge, da mir ähnliche Versuche nicht bekannt geworden sind.

Die Reaktion im elektrischen Felde.

Als Versuchsgefäße dienten hierbei Flaschen von der beigegebenen Figur 6, die ungefähr 2.5—3 cm Durchmesser hielten und 15—20 cm lang waren. Sie wurden mit sehr starkem Kupferdrahte in einfacher Windung umgeben und für Induktionsströme mit beliebig vielen Lagen dünnen Drahtes übersponnen. Das ganze Gefäß wurde danach mit Wachs umgossen und bis an den Hals in den Thermostaten gebracht; die Reinigung und Behandlung des Gefäßes und der Lösungen unterlag natürlich meiner Versuchsanordnung, der Inhalt der Heberpipetten betrug hier 5 ccm. Bei vergleichenden Messungen wurden alle Gefäße gleichmäÙsig mit je 50 ccm $\frac{2}{1} n$ HNO_3 , 5 ccm $\frac{1}{10} n$ HNO_3 , 5 ccm $n \frac{1}{10}$ HJ gefüllt. Danach wurde durch eines oder zwei derselben der Strom geleitet. Hierbei ist darauf acht zu geben, daß die Leitungsdrähte so stark sind, daß entwickelte JOULE'sche Wärme für den Versuch bedeutungslos bleibt.

Fig. 6.

Nur zwei Reihen, die im folgenden wiedergegeben sind, wurden durchgeführt und ergeben eindeutig, daß in dieser Weise kein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen ist. Die Stärke

des Stromes wurde nicht genau gemessen, es wurde die Hausleitung des Institutes benutzt (Tabelle XXVIII).

Es ist kein Grund vorhanden, hier eine Wirkung vorauszusagen. Wohl aber muß die dunkle elektrische Entladung eine Reaktionsbeschleunigung zur Folge haben, indem das hierbei entstehende Ozon stärker auf die Zersetzung des Jodwasserstoffs und auf die Regeneration der salpetrigen Säure zu wirken vermag. Es wurden Versuche auch in dieser Richtung angestellt, die freilich nur qualitativer Natur sind, aber die Vermutung völlig bestätigen.

Tabelle XXVIII. Versuche mit $1.667\ n\ \text{HNO}_3 + 0.02833\ n\ \text{HJ}$:

a) im Gleichstrom,
b) im Induktionsstrom,
c) stromlos.

Versuchsart:	a)	c)		b)	c)	b)
$t = 20'$	1.20	1.18	$t = 30'$	0.36	0.37	0.41
50	1.35	1.29	60	0.49	0.47	0.52
80	1.42	1.42	90	0.50	0.55	0.53
97	1.47	1.38	120	0.56	0.57	0.56
102	1.44	1.45	150	0.63	0.59	0.60
145	1.50	1.47	210	0.63	0.63	0.62
177	1.56	1.53	270	0.66	0.67	0.64
260	1.62	1.63	330	0.67	0.70	0.69
357	1.67	1.69	360	0.72	0.70	0.73
483	1.83	1.81	458	0.75	0.78	0.77
1301	—	—	1340	—	—	—

Erreichen ließ sich dies, indem die oben beschriebenen Gefäße mit einer starken einfachen Wicklung umgeben wurden, von innen aber ein Glasrohr eingeführt wurde, in dem ebenfalls eine starke Wicklung endete.

Zusammenfassung.

1. Die untersuchte Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff bietet verschiedene Schwierigkeiten, da sich beträchtliche Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit einstellt durch die Anwesenheit von Keimen, durch das gegen Ende der Reaktion sich abscheidende, kolloid auftretende Jod und durch die Oxydation der Reduktionsprodukte der Salpetersäure durch den Luftsauerstoff. Es lassen sich aber diese Schwierigkeiten ausschalten.

2. Man findet sodann mit Sicherheit nur eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch Ferroionen; diese läßt sich in entsprechender Weise durch Annahme einer Ferrojodwasserstoffsäure erläutern, wie dies WAGNER¹ für die Beschleunigung der Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure gethan hat.

3. Das Ausbleiben einer katalytischen Beschleunigung bei Gegenwart anderer Metallsalze läßt sich in ähnlicher Weise deuten, wie es WAGNER für die schützende Wirkung der Mangansalze in der Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure dargelegt hat. Die Wirkung der Katalysatoren äußert sich erst bei einer bestimmten Gröfse der Potentialdifferenz. Diese wird zu klein bei Anwendung von Manganperoxyd statt Permanganat durch Salpetersäure. In letzterem Falle zeigt sich nur noch das stärker katalysierende Ferroion wirksam.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. OSTWALD, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Die Anregung zu der vorstehenden Arbeit erhielt ich von Herrn Prof. WAGNER. Für seine freundlichen Ratschläge bei mancher Schwierigkeit bin ich ihm besonders verpflichtet.

¹ l. c.

Leipzig, phys.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1901.