

## Die Auflösungsgeschwindigkeiten einiger Metalle in Jodlösungen und ihre Beziehung zur Diffusionstheorie.

Von

R. G. VAN NAME und ROWLAND S. BOSWORTH.<sup>1</sup>

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>2</sup> ist gezeigt worden, daß die Metalle Quecksilber, Cadmium, Zink, Kupfer und Silber sich alle mit derselben Geschwindigkeit in einer Jod-Kaliumjodidlösung auflösen; diese Tatsache scheint zu beweisen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods, nicht aber durch die wirkliche Verbindungsgeschwindigkeit von Jod mit den Metallen. Überdies fand man, daß bei Änderung der Kaliumjodidkonzentration oder bei Anwendung von Brom oder Cupribromid an Stelle von Jod die Reaktionsgeschwindigkeit sich änderte, und zwar in der Richtung, die man nach den Diffusionsgeschwindigkeiten der aktiven Substanzen erwarten sollte.

Die vorliegende Untersuchung erweitert die Arbeit von VAN NAME und EDGAR. Sie sollte die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie auf diesen Reaktionstypus näher prüfen. Sie umfaßt: 1. einen Vergleich der Lösungsgeschwindigkeiten einiger weiterer Metalle in Jod; 2. eine Untersuchung über den Einfluß des Ersatzes von Kaliumjodid durch andere Metalljodide und 3. den Einfluß wechselnder Säuregrade.

Methode und Apparat waren im wesentlichen dieselben, die VAN NAME und EDGAR benutzten und beschrieben, doch haben wir einige kleine Änderungen angebracht, die die Regelmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhöhen. — Scheiben der verschiedenen Metalle von gleicher Größe wurden so in der Jodlösung aufgestellt, daß ihre Ebene vertikal und dem Weg der Schaufeln eines propellerförmigen Glasrührers nahe stand, der sich mit bekannter Geschwindigkeit drehte. Die Geschwindigkeit der

---

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> VAN NAME und EDGAR, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 29 (1910), 237.

Reaktion wurde gemessen durch zeitweilige Entnahme von Proben aus der Flüssigkeit und Titration mit 0.02-norm. Thiosulfat.

Zwei Punkte, in denen unser Verfahren von dem von VAN NAME und EDGAR benutzten abwich, sind erwähnenswert, nämlich die besonderen unten beschriebenen Maßnahmen zur Sicherung der gleichförmigen Gröfse der Metallscheiben und 2. die Anwendung eines ganz aus Platin bestehenden Halters für die Scheiben. Der letztere beseitigte eine bei der früheren Untersuchung vorhandene Unsicherheit, die durch gelegentlichen Bruch des Glashalters bedingt war, denn es war notwendig, wenn auch keineswegs leicht, den Halter wieder herzustellen, ohne seine Gröfse wesentlich zu verändern. Dieser neue Halter, dessen Form mit dem älteren Glasapparat übereinstimmte, war hergestellt aus steifem, schwerem Platindraht. Um metallische Berührung zwischen Scheibe und Halter zu vermeiden, waren die drei horizontalen Arme, die die Scheibe an drei Punkten ihres Umfanges faßten, mit einer dicken von Zeit zu Zeit erneuten Schicht eines käuflichen Pyroxylinpräparates bedeckt, das den Namen „New Skin“ führt. Die geringe Federkraft des Platindrahtes genügte, die Scheibe fest an ihrer Stelle zu halten.

Änderungen des Durchmessers der Scheiben, die die Oberfläche in hohem Maße beeinflussen, vermied man in der folgenden Weise: Die benutzten Metalle wurden sorgfältig auf eine gleichförmige Dicke von 0.5 mm ausgewalzt und in Stücke geschnitten, die etwas größer waren, als man sie benutzte. Ein paar besonders hergestellte Schablonen in Form dicker runder Scheiben von hartem Stahl wurden dann konzentrisch auf die beiden Seiten des Metallbleches gelegt und die überstehenden Teile des letzteren sorgfältig abgeschnitten und weggefeilt, so daß das Blech genau die Gröfse der Schablone erhielt. Der Durchmesser der so hergestellten Scheiben betrug 38.3 mm mit einer maximalen Abweichung von etwa 0.05 mm. Vor Benutzung wurden die Scheiben immer mit heißem Alkali-hydroxyd gereinigt und dann schwach mit Säure geätzt, um gleichmäßigen Angriff über die ganze Fläche zu sichern.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde aus dem Ausdruck

$$K = 2.3 \frac{v}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet, in dem  $v$  das Gesamtvolumen der Flüssigkeit und  $c_1$  und  $c_2$  die Thiosulfatmengen bedeuten, die zur Titration von 20 ccm zu den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  verbraucht wurden.

Die Rührgeschwindigkeit war bei allen hier mitgeteilten Versuchen die gleiche, nämlich 170 Umdrehungen in der Minute. Die Änderungen in der Geschwindigkeit überschritten selten 1%, und da wir sehr darauf achteten, die mittlere Geschwindigkeit von 170 Umdrehungen einzuhalten, so änderten die Schwankungen hauptsächlich die einzelnen Werte der Konstanten und dürften das Endresultat kaum merklich beeinflusst haben; d. h. sie können kaum eine erhebliche Änderung des Mittelwertes der Geschwindigkeitskonstanten für einen bestimmten Versuch hervorgerufen haben.

Bei vielen Versuchen war eine weitere Vorsichtsmaßregel angebracht. Mit Hilfe einer Stoppuhr und einer Glocke, die mit dem Geschwindigkeitsmesser so verbunden war, daß sie nach je 100 Umdrehungen läutete, war es möglich, ohne Störung des Versuches die mittlere Rührgeschwindigkeit für jede einzelne Reaktionsperiode festzustellen. Die entsprechenden Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden dann auf 170 Umdrehungen korrigiert unter der Annahme daß der Wert der Konstanten proportional ist der  $\frac{4}{5}$  Potenz der Rührgeschwindigkeit.<sup>1</sup> Obwohl dies Verfahren eine größere Sicherheit gegen mögliche Änderungen in der Rührgeschwindigkeit gab, war doch der Einfluß der Korrekturen auf das Endresultat in vielen Fällen ganz zu vernachlässigen, und nur bei einem Versuch von etwa 30 stieg sie auf 5 Einheiten der zweiten Dezimale an (etwa 0.7%), woraus hervorgeht, daß für die meisten Fälle das einfachere Verfahren hinreichend genau arbeitete.

### Versuche mit Cadmium.

Ein vorläufige Versuchsreihe zeigte, daß Cadmium ein geeigneteres Material für unsere Zwecke war als Quecksilber, das VAN NAME und EDGAR bei den meisten ihrer Versuche benutzt hatten. Es ist erwähnenswert, daß für die Lösungsgeschwindigkeiten dieser beiden Metalle innerhalb der Versuchsfehler dieselben Werte erhalten wurden wie früher, wodurch die damals gezogenen Schlüsse<sup>2</sup> ihre Bestätigung finden. Es ergaben sich folgende Werte:

Quecksilber (stark amalgamierte Goldscheibe

mit 1-norm. KJ,	(4 Vers.)	7.41	7.36	7.46	7.47	Mittel: 7.43
„ „ NaJ,	(3 „ )	6.86	6.56	6.72		„ 6.71

<sup>1</sup> Diese Beziehung erwies sich nach VAN NAME und EDGARs Untersuchung als annähernd richtig.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 29, 237.

## Cadmium

mit 1-norm. KJ,	(2 Vers.)	7.46	7.54	Mittel ·	7.50
„ „ NaJ,	(1 „ )			„	6.83

Ersatz des Kaliumjodids durch Natriumjodid erniedrigt die Lösungsgeschwindigkeit beider Metalle in demselben Grade. Die Einzelheiten dieser Versuche werden fortgelassen; weil die Werte weniger genau sind als die später nach verbesserten Methoden erhaltenen und weil die Konstanten mit diesen nicht direkt vergleichbar sind wegen der folgenden Änderungen der Größenverhältnisse des Apparates.

Mit Ausnahme dieser vorläufigen Versuche waren die Jodlösungen immer 0.5-äquivalentnormal in bezug auf Jod ( $\frac{1}{2}$  KJ,  $\frac{1}{4}$  BaJ<sub>2</sub>). Der Übergang zu einer verdünnteren Jodlösung brachte die Erscheinungen mit sich, die beim Zink in der früheren Untersuchung<sup>1</sup> beobachtet waren, nämlich eine Neigung der Metallscheibe sich infolge der Hydrolyse seines Jodids mit Hydroxyd zu bedecken. Um dieses zu vermeiden, wurden die Lösungen in allen Fällen schwach sauer gemacht, und zwar im allgemeinen 0.02-äquivalentnormal mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Später wird gezeigt werden, daß Säuregrade bis 0.1-Normalität keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Die Tatsache, daß die Hydrolyse von Cadmiumjodid nicht eintrat, wenn die Konzentration des Alkalijodids normal oder höher war, ist ohne Zweifel auf weitgehende Bildung des Doppelsalzes K<sub>2</sub>CdJ<sub>4</sub> in den stärkeren Lösungen zurückzuführen.

Das Cadmiummetall stammte von Kahlbaum; um festzustellen, ob die möglichen Verunreinigungen in dem Metall die Ergebnisse beeinflussen konnten, wurden 200 g davon zweimal nacheinander im Wasserstoffstrom destilliert; aber das destillierte Metall zeigte beim Versuch keinen merklichen Unterschied im Verhalten gegen die ursprüngliche Probe. Später wurde demnach das Kahlbaumsche Metall ohne weitere Reinigung verwendet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von 16 Doppelversuchen mit Cadmium mitgeteilt, wobei auch die Einzelheiten der ersten 6 angegeben sind. Korrekturen wegen der Änderungen der Rührgeschwindigkeit sind in dieser Reihe nicht vorgenommen. Die Volumina der Lösung werden nur für Versuch 1 angeführt; aber die gleichen Zahlen gelten für alle Versuche dieser Arbeit; 580 ccm für die erste Reaktionsperiode und je 20 ccm weniger für jede folgende.

<sup>1</sup> Amer. Journ. Sc. (Sill.) 29, 245.

Die Werte von  $c$ , der Jodkonzentration, sind ausgedrückt in Kubikzentimeter einer ungefähr 0.02-norm. Thiosulfatlösung, die für 20 ccm der Flüssigkeit erforderlich waren.  $\Delta t$  ist das Zeitintervall ( $t_2 - t_1$  auf S. 2) in Minuten. Einige annormale Konstanten, die durch die Klammern gekennzeichnet sind, wurden bei der Berechnung der Mittelwerte ausgelassen.

Tabelle 1.

Metall: Cadmium. Rührgeschw. 170 Umdr. Temperatur 25°.							
KJ 0.5-norm.				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.02-norm.			
1. $v =$	580	560	540	520	500	480 ccm	
$\Delta t =$	10	10	10	12	11	10 Min.	
$c =$	19.76	17.58	15.58	13.74	11.79	10.11	8.78
$K =$	6.78	6.75	6.78	6.63	6.97	6.77	Mittel: 6.78
2. $\Delta t =$	11	10	11	10	10	10	
$c =$	20.01	17.70	15.76	13.77	12.21	10.68	9.33
$K =$	6.45	6.49	6.63	(6.24)	6.68	6.48	Mittel: 6.55
3. $\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	20.13	17.92	15.93	14.05	12.39	10.80	9.36
$K =$	6.74	6.58	6.77	6.53	6.87	6.86	Mittel: 6.73
4. $\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	21.46	19.11	16.90	14.94	13.13	11.45	9.92
$K =$	6.71	6.88	6.64	6.71	6.84	6.88	Mittel: 6.78
5. $\Delta t =$	10	10	11	11	10	10	
$c =$	19.52	17.34	15.37	13.33	11.42	10.00	8.68
$K =$	6.87	6.74	6.99	(7.29)	6.63	6.79	Mittel: 6.80
6. $\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	18.81	16.73	14.81	13.11	11.53	10.10	8.80
$K =$	6.79	6.81	6.58	6.67	6.61	6.61	Mittel: 6.68
7. $K =$	6.80	6.81	6.68	6.59	6.79	6.62	„ 6.72
8. $K =$	6.66	6.90	6.76	6.77	6.79	6.66	„ 6.76
9. $K =$	6.56	6.70	6.72	6.52	6.88	6.52	„ 6.65
10. $K =$	6.46	6.44	6.48	6.49	6.52	6.64	„ 6.51
11. $K =$	6.80	6.77	6.72	6.85	7.01	6.79	„ 6.82
12. $K =$	6.59	6.85	6.88	6.65	7.04	6.64	„ 6.78
13. $K =$	6.52	6.69	6.73	6.53	6.79	6.67	„ 6.66
14. $K =$	6.64	6.98	6.85	6.76	6.88	6.70	„ 6.80
15. $K =$	6.71	6.68	6.78	6.67	7.00	6.68	„ 6.75
16. $K =$	6.56	6.77	6.82	6.49	6.90	6.57	„ 6.69
Gesamtmittel: 6.72							

Tabelle 2 zeigt den Einfluß wechselnder Säuregrade. Es wurden die Korrekturen für Änderung der Rührgeschwindigkeit nach dem be-



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Metall: Cadmium. KJ 0.5-normal. Temperatur 25°.

8. $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.9-normal.					
$\Delta t =$	10	10	11	10	12	13
$c =$	19.27	17.32	15.49	13.64	12.11	10.35
K =	6.19	6.23	6.24	6.18	6.54	6.45
						K (korr.) Mittel: 6.31
9. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1-normal.					
$\Delta t =$	10.05	10	10	10	10	10
$c =$	20.46	18.34	16.34	14.57	12.89	11.30
K =	6.29	6.45	6.19	6.36	6.58	6.44
						K (korr.) Mittel: 6.39
10. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1-normal.					
$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10
$c =$	21.11	18.97	16.97	15.08	13.36	11.80
K =	6.19	6.23	6.37	6.29	6.20	6.47
						K (korr.) Mittel: 6.34
11. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1-normal.					
$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10
$c =$	20.54	18.48	16.56	14.72	13.08	11.57
K =	6.12	6.13	6.36	6.14	6.13	6.33
						K (korr.) Mittel: 6.17

Eine notwendige Abänderung des Apparates zwischen dieser Reihe und der von Tabelle 1 hat den Wert der Konstanten etwas verändert. Einen geeigneten Vergleich erhält man, wenn man die eng übereinstimmenden Versuche 2, 3 und 4 mit dem Mittelwert  $K = 6.86$  der Zahl 6.72 von Tabelle 1 gegenüberstellt.

Die gute Übereinstimmung der fünf ersten Versuchen von Tabelle 2 zeigt, daß eine Änderung des Säuregrades innerhalb der Grenzen zwischen 0.002- und 0.1-Normalität keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Weitere Zunahme des Säuregehaltes vermindert die Lösungsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration der Säure. Ein Vergleich der Versuche 3 und 4 zeigt, daß Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure die Konstante nicht merklich ändert.<sup>1</sup> Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen der Wirkung von Jodwasserstoff und Schwefelsäure in 0.5-norm. Konzentration wird später auftreten.

In den stärker sauren Lösungen war es notwendig, der Oxydation des Jodids durch Luft vorzubeugen. Alle Versuche, bei denen in der Lösung die Azidität größer als 0.1-norm. war, wurden demnach in einer Kohlendioxidatmosphäre ausgeführt, indem man

<sup>1</sup> Vgl. auch Tabelle 3, Vers. 1 u. 2 sowie Tabelle 6, Vers. 8 u. 9.

einen schnellen Gasstrom in den oberen Teil des Reaktionsgefäßes während des Versuches einleitete. Blindversuche zeigten, daß das Verfahren bei geeigneter Ausführung die Oxydation auf einen zu vernachlässigenden Betrag erniedrigt. In einem Fall jedoch — bei Versuch 6 — fand infolge eines Fehlers im Gaserzeugungsapparat Oxydation statt, deren Größe roh berechnet wurde, wonach man eine Korrektur von 0.07 zum Endresultat hinzufügte. Der Wert von „K, korr.“ für Versuch 6 ist bereits mit dieser Korrektur versehen.

### Versuche mit Eisen.

Der störende Einfluß der Verunreinigungen im benutzten Metall ist deutlich zu erkennen an den Versuchen mit Eisen in Tabelle 3. Bei den Versuchen 1 und 2 bestanden die Scheiben aus gewöhnlichem Eisenblech, bei dessen Lösung eine beträchtliche Menge Kohle abgeschieden wurde; bei den Versuchen 3 und 4 kam schwedisches Eisen von ziemlich hohem Reinheitsgrade zur Verwendung. Die übrigen Versuche wurden ausgeführt mit amerikanischem Ingoteisen,<sup>1</sup> das nach den Analysen einen Reinheitsgrad von etwa 99.9% aufwies. Daß dies Material verhältnismäßig frei von Kohle war, ergab sich aus der glänzenden Oberfläche, die es beim Auflösen behielt und aus der klaren Lösung, die sich bildete.

Tabelle 3.

Metall: Eisen. KJ 0.5-norm. Temperatur 25°.  $\tau = 170$ .

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02-norm. ausgenommen bei Versuchen 1, 10 u. 11).

#### Gewöhnliches Eisen.

1.*	$v =$	580	560	540	520	500	480	
	$\Delta t =$	10	10	11	10	11	10	
	$c =$	19.96	17.67	15.67	13.50	11.83	10.12	8.77
	K =	7.07	6.71	7.32	6.85	7.09	6.87	Mittel: 6.99
2.	K =	6.82	7.01	6.89	7.01	7.15	7.02	„ 6.98

#### Schwedisches Eisen.

3.	K =	6.75	6.76	7.08	6.58	6.93	6.82	Mittel: 6.82
4.	K =	6.68	6.90	7.19	6.64	7.00	7.08	„ 6.92

#### Amerikanisches Ingoteisen.

5.	$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
	$c =$	20.18	17.95	15.91	14.02	12.38	10.81	9.44
	K =	6.78	6.75	6.83	6.46	6.77	6.49	Mittel: 6.68

\* HCl 0.02-normal, statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>1</sup> Bezogen von der American Rolling Mill Co., Middletown, Ohio.



Tabelle 3 (Fortsetzung).

Metall: Eisen. KJ 0.5-normal. Temperatur 25°.  $r = 170$ .  
 $H_2SO_4$  0.02-normal (ausgenommen bei Versuchen 1, 10 u. 11).

Amerikanisches Ingoteisen.							
6. $\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	18.97	16.83	14.92	13.18	11.57	10.10	8.79
K =	6.94	6.74	6.69	6.77	6.79	6.66	Mittel: 6.77
7. $\Delta t =$	10	11	13	13	17	20	
$c =$	17.95	16.03	14.04	11.99	10.17	8.14	6.18
K =	6.56	6.73	6.55	6.58	6.54	6.50	Mittel: 6.59
8. $\Delta t =$	14	10	10	13	12	24	
$c =$	20.54	17.40	15.43	13.59	11.54	9.77	6.98
K =	6.87	6.71	6.86	6.53	6.93	6.72	Mittel: 6.77
9. $\Delta t =$	10	10	12	10	10	5	13
$c =$	19.40	17.25	15.25	13.04	11.45	—	9.29 7.68
K =	6.80	6.89	7.04	6.76		6.87	6.72
							Mittel: 6.85
10. $H_2SO_4$ 0.1-normal.							
$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	19.55	17.40	15.39	13.55	11.93	10.48	9.00
K =	6.75	6.86	6.87	6.61	6.46	(7.31)	Mittel: 6.71
11. $H_2SO_4$ 0.1-normal.							
$\Delta t =$	10	10	11	10	10	10	
$c =$	19.35	17.25	15.30	13.28	11.74	10.24	8.91
K =	6.66	6.71	6.94	6.40	6.83	6.67	Mittel: 6.70

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das gewöhnliche und schwedische Eisen höhere Konstanten lieferten als das reine Material. Ein möglicher Einfluß der Gegenwart von Kohle im Eisen wird klargelegt durch die Ergebnisse einiger Versuche, bei denen zwischen Scheibe und Platinhalter metallische Berührung stattfand. Diese trat gelegentlich auf durch Abnutzung der Pyroxilinschicht an einem der Tragearme der Scheibe; sie zeigte sich durch eine anormal hohe Lösungsgeschwindigkeit wie die beiden folgenden Versuche mit Cadmium- in Bariumjodidlösung erläutern:

A.	9.22	9.13	9.20	9.04	9.05	9.25	Mittel: 9.15
B.	8.73	8.49	8.82	8.21	8.27	„	8.50

Der normale Wert der Konstanten unter den herrschenden Bedingungen war 6.45. In beiden Fällen fand sich ein kaum sichtbarer Berührungspunkt zwischen Cadmium und Platin. Es ist leicht, für die hohen Konstanten in solchen Fällen eine Erklärung zu finden. Berührung zwischen beiden Metallen ergibt ein kurz geschlossenes

Element mit Platin als Kathode. Hierdurch werden die Ergebnisse nach zwei Richtungen beeinflusst: 1. reduziert der am Platin entstehende Wasserstoff Jod, wodurch eine scheinbare Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet; 2. wird die Geschwindigkeit des gegen die Scheibe in Form von  $J_3'$  diffundierenden Jods vergrößert, indem sich der osmotischen Kraft die elektrische überlagert, wodurch die Auflösung der Scheibe beschleunigt wird.<sup>1</sup> Im Hinblick auf diese Tatsache ist man berechtigt anzunehmen, daß Teilchen von Kohle oder von einem negativeren Metall auf der Scheibe einen ähnlichen Einfluß ausüben, so daß in vielen Fällen — aber nicht notwendig in allen Fällen — ein unreines Metall eine größere Konstante geben würde, wie soeben gezeigt ist.

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den beim Cadmium erhaltenen brauchen nur die Versuche berücksichtigt zu werden, bei denen das reinste Eisen zur Verwendung kam. Die Versuche 5, 6, 7, 8 und 9 in 0.02-norm. saurer Lösung gaben einen mittleren Wert von  $K = 6.74$ ; Versuche 10 und 11 in 0.1-norm. Säure gaben im Mittel 6.71, woraus wieder folgt, daß die Lösungsgeschwindigkeit vom Säuregrad unabhängig wird, wenn dieser nicht zu hoch ist. Da diese Versuche ausgeführt wurden vor der Erneuerung des Apparates,<sup>2</sup> so müssen sie mit dem Wert 6.72 für Cadmium verglichen werden. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

#### Versuche mit Nickel und Kobalt.

Besondere Prüfungen auf Reinheit wurden bei der Nickelprobe nicht vorgenommen. Da das Metall aber beim Auflösen in Säure oder Jod eine glänzende Fläche zeigte und keinen Rückstand lieferte, so kann man annehmen, daß es nur sehr wenig Kohle enthielt. Die Geschwindigkeitskonstanten stimmen sehr gut mit denen von Eisen und Cadmium überein.

Die beiden ersten Versuche mit Kobalt, Nr. 3 u. 4 in der Tabelle, führten wir mit einer verhältnismäßig unreinen Metallprobe aus, die bei der Behandlung mit Säuren oder Jodlösung sich bald mit einer schwarzen festhaftenden Schicht bedeckte. Nach chemischen Versuchen enthielt das Kobalt ziemlich viel Nickel und

---

<sup>1</sup> Eine stärkere Vergrößerung würde hervorgerufen werden durch die Entladung der viel zahlreicheren  $J'$ -Ionen, da dies aber die Konzentration des freien Jods nicht direkt beeinflusst, so zeigt diese Wirkung sich in den Resultaten nicht.

<sup>2</sup> Siehe S. 7.

Eisen, sowie Spuren von Kupfer. Die mit dieser Probe erhaltenen Zahlen sind viel niedriger als mit Eisen oder Nickel.

Für die Versuche 5 und 6 benutzte man Scheiben von reinem elektrolytischen Kobalt, die man erhielt durch Abscheidung des Metalles auf einer Platinscheibe vom normalen Durchmesser aus einer Lösung von sorgfältig gereinigtem Kobaltchlorid, die Natriumformiat und einen geringen Überschufs von Ameisensäure enthielt. Man erhielt sehr glatte und kompakte Abscheidungen von ziemlicher Dicke bei Anwendung einer Stromdichte von 0.4 Amp. auf den Quadratdezimeter. Die Reinigung des Kobaltchlorids erfolgte durch zwei Fällungen als Kalium-Kobaltnitrit.

Diese Scheiben behielten beim Auflösen eine vollkommen blanke Oberfläche. Vor der Benutzung wurden sie mit einem Mikrometer ausgemessen und die erhaltenen Konstanten wurden für die Unterschiede in der Oberfläche gegen die Normalgröße (38.3 mm Durchmesser und 0.5 mm Dicke) korrigiert.

Tabelle 4.

KJ 0.5-normal.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.02-normal. Temperatur 25°.  $r = 170$ .

## Nickel.

1. $v =$	580	560	540	520	500	480	
$\Delta t =$	10	10	15	10	10	10	
$c = 20.03$	17.82	15.81	13.12	11.55	10.09	8.77	
K =	6.78	6.70	6.71	6.61	6.75	6.72	Mittel: 6.71
2. $\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c = 19.84$	17.69	15.69	13.84	12.17	10.59	9.18	
K =	6.64	6.71	6.77	6.67	6.95	6.86	Mittel: 6.77

## Kobalt (unrein).

3. K =	6.24	6.00	6.15	5.72	5.83	5.73	Mittel: 5.95
4. K =	6.47	6.25	6.33	6.05	6.37	6.18	„ 6.28

## Kobalt (Elektrolytisch).

5. Scheibe $38.76 \times 0.075$ mm.							
$\Delta t =$	10	10	11	11	10	11	
$c = 39.40$	34.68	30.38	26.26	22.59	19.64	16.70	
K =	7.39	7.41	7.15	7.11	6.99	7.07	
				K (korr. für Rührgeschw.) Mittel: 7.15			
				K, korr. f. Scheibengröße 6.90			

6. Scheibe $38.64 \times 0.068$ mm.							
$\Delta t =$	10	10	11	10	10	10	
$c = 39.54$	34.92	30.58	26.70	23.39	20.37	17.48	
K =	7.19	7.43	6.65	6.88	6.90	7.34	
				K (korr. für Rührgeschw.) Mittel: 7.01			
				K, korr. für Scheibengröße 6.83			

Da die Versuche 5 und 6 nach der Erneuerung des Apparates ausgeführt waren, sind sie mit dem Wert 6.86 von Tabelle 2 zu vergleichen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man nur erwarten konnte.

### Versuche mit Zinn, Magnesium und Aluminium.

Die Ergebnisse mit Zinn sind von besonderem Interesse, weil sie die Natur der Störungen erkennen lassen, die zu erwarten ist bei einem Metall, das zwei verschieden lösliche Jodide geben kann. Im Vergleich mit den vorher betrachteten Metallen erwiesen sich die Konstanten für Zinn im Mittel um 15% höher. Dies kann nicht auf Verunreinigungen zurückgeführt werden; denn die benutzte Zinnprobe war so rein, wie man sie nur erhalten konnte. Sie wurde für diesen besonderen Zweck weiter gereinigt durch Behandlung mit Salpetersäure, Waschen der Metazinnsäure und Reduktion mit Rohrzucker. Die wahrscheinliche Erklärung ist folgende: Jod reagiert mit einem Stannosalz nach der Gleichung  $\text{Sn}^{++} + \text{J}_2 = \text{Sn}^{+++} + 2 \text{J}^-$ , wobei die Reaktion von links nach rechts beinahe vollständig verläuft.<sup>1</sup> An der Metalloberfläche ist die Jodkonzentration praktisch 0, und das Zinn löst sich demnach als Stannojodid; wenn dieses durch die nicht gerührte Schicht diffundiert, begegnet es immer zu-

Tabelle 5.

Metall: Zinn. KJ 0.5-normal. Temperatur 25°.  $r = 170$ .  
HCl 1-normal bei den Versuchen 1—4.

1.	$r =$	580	560	540	520	500	480	
	$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
	$c =$	20.52	18.16	15.92	13.67	11.71	9.93	8.05
	K =	7.08	7.37	8.21	8.04	8.25	(10.06)	Mittel: 7.79
2.	$\Delta t =$	6	6	5	7	10	7	
	$c =$	20.79	19.22	17.74	16.51	14.95	12.69	11.36
	K =	7.58	7.47	7.77	7.36	8.18	7.59	„ 7.66
3.	$\Delta t =$	10	14	11	14	15	21	
	$c =$	20.95	18.60	15.60	13.54	11.04	8.76	5.71
	K =	6.90	7.03	6.94	7.57	7.70	(9.77)	„ 7.27
4.	K =	7.07	6.99	6.99	7.50	8.11	(9.56)	„ 7.73
5.	HCl 0.33-normal.							
	K =	7.87	6.83	7.30	7.52	7.08	7.39	„ 7.33
6.	HCl 0.25-normal.							
	K =	7.43	7.49	7.71	8.18	7.69	8.67	„ 7.86

<sup>1</sup> Die Anwendung dieser Reaktion als quantitative Methode zur Bestimmung von Jod ist von SPRING (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 809) vorgeschlagen.

nehmenden Jodkonzentrationen und wird demnach bald in Stannisalz umgewandelt. Der für das Jod erforderliche Diffusionsweg wird kleiner sein als die Dicke der Diffusionsschicht, so daß ein stärkerer Verbrauch von Jod als im Normalfall stattfindet, woraus die hohen Reaktionskonstanten resultieren, die beobachtet wurden.

Um die Hydrolyse von Zinnsalz und die daraus entstehende Abscheidung von Hydroxyd auf der Scheibe zu verhindern, wurden die Lösungen wenigstens 0.25-norm. salzsauer gemacht. Die Oxydation verhinderte man durch Kohlendioxyd, wie oben beschrieben ist.

Bei den Versuchen mit metallischem Magnesium entwickelte sich an der Scheibe immer Wasserstoff, wodurch ein neuer störender Faktor eingeführt wurde. Keines der oben besprochenen Metalle hatte Wasserstoff in sichtbaren Mengen entwickelt, selbst bei den höchsten benutzten Säurekonzentrationen. Das Magnesium aber ergab Wasserstoff sogar in neutralen Lösungen, und wenn die Säurekonzentration groß genug war, um die Scheibe frei vom Hydroxyd zu halten, so wurde die Gasentwicklung sehr merklich.

Offenbar kann die Gasbildung die Ergebnisse nach zwei Richtungen beeinflussen. Zunächst können die anhängenden Gasblasen die wirksame Scheibenfläche verkleinern und sodann kann das Aufperlen der Blasen die Diffusionsschicht rühren, so daß die starke äußere Lösung mit dem Metall in direkte Berührung tritt. Diese beiden Wirkungen würden in entgegengesetzter Richtung liegen, aber offenbar ist die zweite vorwiegend, denn die erhaltenen Resultate sind zu hoch.

Bei einem Versuch in 0.1-Normalschwefelsäure erhielt man eine starke Wasserstoffentwicklung und es ergaben sich die folgenden Zahlen:

A.	8.72	9.28	8.50	8.43	Mittel: 8.73
----	------	------	------	------	--------------

In neutralen Lösungen bleibt die Scheibe frei von Hydroxyd, wenn etwas Ammoniumchlorid vorhanden ist, aber selbst unter diesen Verhältnissen findet eine deutliche Wasserstoffentwicklung statt. Die beiden folgenden Versuche wurden ausgeführt in neutralen Lösungen, die etwa 0.025-norm. im bezug auf Ammoniumchlorid waren:

B.	9.31	10.71	11.85	12.75	9.50	Mittel: 10.82
C.	9.19	9.76	10.06	13.12	7.50	8.90 „ 9.76

Die deutliche Unregelmäßigkeit der Konstanten war zu erwarten, wenn wir den großen Einfluß in Betracht ziehen, der hervorgebracht wird durch Änderungen in der Geschwindigkeit der

Entwicklung oder Grösse der Gasblasen, also von Faktoren, die sehr schwer zu kontrollieren sind.

Eine Anzahl von Versuchen wurde ausgeführt mit Aluminiumscheiben; aber stets wurde das Metall so unregelmässig durch das Jod angegriffen, dass die Ergebnisse kein Vertrauen erwecken. Die Scheibe war nach der Benutzung immer mit kleinen Löchern bedeckt, zwischen denen sich Räume befanden, die nur wenig oder gar nicht vom Jod angegriffen schienen. Die einzelnen Versuche gaben ziemlich regelmässige Konstanten, aber Doppelversuche stimmten nicht gut überein. Die Werte der Konstanten waren in allen Fällen mit einer Ausnahme niedrig. Diese Ausnahme fand statt bei einem Versuch in Gegenwart von Normalsalzsäure, wobei eine Entwicklung von Wasserstoff eintrat und eine hohe Konstante, ohne Zweifel wegen des Wasserstoffs, gefunden wurde. In anderen Fällen war die Azidität 0.25-norm. oder geringer. Alle Ergebnisse jedoch waren vollständig verträglich mit dem Schluss, den man aus dem Aussehen der Scheibe zog, nämlich dass ein Teil der Oberfläche des Metalles nicht angegriffen war.

#### **Cadmium mit verschiedenen Jodiden.**

JAKOWKIN<sup>1</sup> hat gezeigt, dass eine Lösung von Jod in viel überschüssiger Alkali- oder Erdalkalijodidlösung fast vollständig in Form des Trijodids vorhanden ist. Demnach sollten wir erwarten, dass die Diffusion von Jod in einer solchen Lösung hauptsächlich bestimmt würde durch die Geschwindigkeit der Diffusion der Trijodidmolekel, die wiederum mit der Natur des positiven Ions wechseln muss. Demnach sollte die Lösungsgeschwindigkeit eines Metalles in der Flüssigkeit bei verschiedenen Jodiden auch verschieden sein.

Diese Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit geben die Grundlage für eine interessante und wertvolle Prüfung der Zulässigkeit der Diffusionstheorie, und wir haben deswegen eine Reihe von Parallelversuchen mit Cadmium in Gegenwart einer Anzahl verschiedener Jodide in äquivalenten Konzentrationen ausgeführt. Diese Versuche wurden mit grosser Sorgfalt angestellt, und die in Tabelle 6 mitgeteilten Resultate stimmen sehr gut überein. Die grössten Schwankungen der Konstanten fanden sich beim Cadmiumjodid. Sie sind wahrscheinlich zurückzuführen auf die geringen Jodkonzentrationen, die man benutzen musste, und durch die die Titrationsfehler ver-

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 19.



Tabelle 6 (Fortsetzung).

Metall: Cadmium, Jodid alle 0.5-normal. Temperatur 25°.  $r = 170$ .

## Magnesiumjodid.

## 9. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	40.35	36.27	32.42	28.92	25.62	22.61	19.79
K =	6.18	6.27	6.16	6.29	6.24	6.39	
							K (korr.) Mittel: 6.25

## 10. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	40.96	36.81	32.90	29.32	26.00	22.94	20.11
K =	6.19	6.29	6.21	6.24	6.26	6.31	
							K (korr.) Mittel: 6.25

## Calciumjodid.

## 11. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	12	10	
$c =$	39.70	35.67	31.90	28.40	25.18	21.67	18.99
K =	6.20	6.25	6.27	6.24	6.25	6.34	
							K (korr.) Mittel: 6.25

## 12. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	40.19	36.19	32.38	28.81	25.57	22.56	19.79
K =	6.07	6.22	6.31	6.20	6.26	6.28	
							K (korr.) Mittel: 6.21

## Cadmiumjodid.

## 13. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	11	15	10	
$c =$	22.17	19.64	17.47	15.40	13.41	10.66	9.34
K =	7.03	6.54	6.81	6.53	7.64	6.35	
							K (korr.) Mittel: 6.80

## 14. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	4	10	11
$c =$	14.82	13.18	11.70	10.36	—	8.56	7.42 6.29
K =	6.79	6.66	6.56		7.00	6.86	6.89
							K (korr.) Mittel: 6.78

## 15. HCl 0.02-normal.

$\Delta t =$	10	10	10	10	10	10	
$c =$	14.15	12.59	11.17	9.85	8.59	7.50	6.46
K =	6.78	6.68	6.79	7.10	6.78	7.16	
							K (korr.) Mittel: 6.87

größert wurden. Korrekturen für die Rührgeschwindigkeit brachten wir in der bereits beschriebenen Weise an. Das benutzte Magnesiumjodid enthielt eine kleine Menge — vielleicht 1 bis 2% — Calciumjodid, aber der Einfluss dieser Verunreinigung muß zu vernachlässigen gewesen sein, da die Konstanten für diese beiden Jodide praktisch gleich sind. Die Werte für Kaliumjodid, welche mit Tabelle 6 ver-



gleichbar sind, werden geliefert durch die Versuche 2, 3 und 4 von Tabelle 2. Die Übereinstimmung zwischen Versuch 1, Tabelle 6, und Versuch 7 von Tabelle 2 zeigt, daß Jodwasserstoffsäure allein praktisch denselben Einfluß hat wie Schwefelsäure der gleichen Konzentration in Gegenwart einer äquivalenten Menge Kaliumjodid.

### Besprechung der Ergebnisse.

Eine Zusammenstellung aller Resultate der vorhergehenden Tabellen mit Ausnahme der mit unreinen Metallen erhaltenen ist in Tabelle 7 gegeben. Die meisten Werte stellen das Mittel aus zwei oder drei Versuchen unter den mitgeteilten Bedingungen dar.

Tabelle 7.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten.

Säuregrad	A.								NH <sub>4</sub> Cl n/40
	n/500	n/50	n/10	n/4	n/3	n/2	$\frac{9}{10}$ -n	1-n	
Cadmium . . .	6.79	6.86	6.86	—	6.64	6.40	6.31	6.30	—
Eisen . . .	—	*6.88	*6.85	—	—	—	—	—	—
Nickel . . .	—	*6.88	—	—	—	—	—	—	—
Kobalt . . .	—	6.87	—	—	—	—	—	—	—
Zinn . . .	—	—	—	*8.02	*7.48	—	—	*7.67	—
Magnesium	—	—	8.73	—	—	—	—	—	10.29

B.		Wanderungsgeschwindigkeit des Kations		Zähigkeiten der n/2 Chloridlösungen bei 25°
Cadmium in Gegenwart von	K			
Kaliumjodid . .	6.86	K <sup>+</sup>	64.9	0.987
Cadmiumjodid . .	6.82	$\frac{1}{2}$ Cd <sup>++</sup>	47.4	1.063
Natriumjodid . .	6.56	Na <sup>+</sup>	43.6	1.047
Wasserstoffjodid . .	6.45	H <sup>+</sup>	318.0	1.034
Bariumjodid . .	6.45	$\frac{1}{2}$ Ba <sup>++</sup>	55.1	1.057
Lithiumjodid . .	6.41	Li <sup>+</sup>	33.4	1.067
Magnesiumjodid . .	6.25	$\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup>	45.9	1.094
Calciumjodid . .	6.23	$\frac{1}{2}$ Ca <sup>++</sup>	51.5	1.076

Die mit \* versehenen Zahlen wurden mit 6.86/6.72 multipliziert.

Unter A stehen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Metalle in Gegenwart von Kaliumjodid, die für alle Säuregrade geprüft waren. Um den Vergleich der Ergebnisse, die vor der Erneuerung des Apparates (S. 7) erhalten waren, zu erleichtern, haben wir diese Werte mit dem Faktor 6.86/6.72 multipliziert, wodurch wir sie so auf die spätere Grundlage zurückführten. Derartige Werte sind durch Sterne gekennzeichnet.

Die Übereinstimmung zwischen den Metallen Cadmium, Eisen, Nickel und Kobalt ist sehr schlagend, sie beweist, daß unter gleichen Verhältnissen sich diese Metalle mit derselben Geschwindigkeit in Jod lösen. Bei der früheren Untersuchung erhielt man ein gleiches Ergebnis bei den fünf Metallen Quecksilber, Kupfer, Silber, Zink und Cadmium. Es ist demnach gezeigt worden, daß acht Metalle dieselbe Lösungsgeschwindigkeit in Jod aufweisen: dies Resultat kann wohl nur befriedigend erklärt werden durch die Diffusionstheorie.

Unter B in Tabelle 7 sind die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die Versuche mit Cadmium in den verschiedenen Jodiden angeführt. Vom Standpunkt der Diffusionstheorie betrachtet müssen diese Zahlen wenigstens im Rohen die relativen Größen der Diffusionsgeschwindigkeit von Jod in den verschiedenen Lösungen darstellen. Ein genauer Parallelismus ist nicht zu erwarten, da dieser nur vorhanden sein könnte, wenn die Dicke der Diffusionsschicht in allen Fällen die gleiche wäre, während in der Tat die Dicke etwas mit den Eigenschaften der Flüssigkeit, besonders mit ihrer Viskosität wechseln muß.

Es würde von außerordentlichem Interesse sein, diese Geschwindigkeitskonstanten zu vergleichen mit den direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten von Jod in den verschiedenen Lösungen. Bisher ist aber keiner der verschiedenen erforderlichen Diffusionskoeffizienten bestimmt worden. Es ist aber zu erwarten, daß diese Lücke bald ausgefüllt wird.<sup>1</sup> Mit gewissen Annahmen kann man jedoch zu einer rohen Schätzung der relativen Werte dieser Diffusionsgeschwindigkeiten gelangen. Aus bereits angeführten Gründen (S. 14) wäre zu erwarten, daß sie hauptsächlich von den Diffusionsgeschwindigkeiten der Trijodidmolekel abhängen. In erster Annäherung können wir annehmen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Trijodide derselben Reihenfolge entspricht, wie die der analogen Jodide. Eine Betrachtung der vorhandenen Angaben über die Diffusionsgeschwindigkeiten der Jodide zeigt deutlich, daß Kalium-, Natrium- und Lithiumjodid in dieser Reihenfolge stehen, während Wasserstoffjodid analog dem Chlorwasserstoff den höchsten Wert von allen haben sollte. Bei den zweiwertigen Jodiden ist es notwendig, die Schätzung hauptsächlich auf der Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Ions zu begründen, die in der dritten Spalte von

<sup>1</sup> Dr. GRAHAM EDGAR war so freundlich, die Ausführung dieser Messungen zusammen mit anderen Versuchen über Diffusionserscheinungen zu beginnen; die Arbeit wird an der Universität von Virginia ausgeführt.

Tabelle 7 B angegeben ist. Der Unterschied im Dissoziationsgrad zweiwertiger und einwertiger Jodide macht es unsicher, einen Vergleich zwischen den beiden Gruppen auf Grund der Wanderungsgeschwindigkeiten vorzunehmen. Die Diffusionsdaten scheinen zu zeigen, daß die Halogenide der alkalischen Erden langsamer diffundieren als die Alkalihalogenide.

Bezieht man sich auf die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für Cadmium in Gegenwart der verschiedenen Jodide nach Tabelle 7 B, so findet man die Alkalijodide in der Reihenfolge: Kalium, Natrium, Lithium wie nach den obigen Betrachtungen zu erwarten war. Barium steht oberhalb Magnesium und Calcium, was vorhergesagt werden konnte; aber Calcium liegt etwas unterhalb Magnesium, weicht also von der Reihenfolge der Ionengeschwindigkeiten ab.

Zwei Werte sind vorhanden, für die diese Auseinandersetzung keine Erklärung bietet. Der eine ist die große Geschwindigkeitskonstante für Cadmiumjodid, von dem man nach seiner anormalen niedrigen Ionisation und seiner Tendenz von Bildung komplexer Anionen erwarten sollte, daß es am Ende oder wenigstens fast am Ende der Reihe stünde. Die andere Ausnahme ist der Wert für Jodwasserstoff, der überraschend niedrig ist im Hinblick auf die große Beweglichkeit des Wasserstoffions. Offenbar wird durch diese Eigentümlichkeit im Verhalten der Jodwasserstoffsäure der beobachtete Einfluß des Säuregrades in der Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten erklärt.

Ein anderer Faktor außer der Diffusionsgeschwindigkeit, der die Lösungsgeschwindigkeit des Metalles beeinflussen könnte, ist die Zähigkeit, bei deren Zunahme die Dicke der Diffusionsschicht wachsen würde, wodurch die Reaktion verzögert werden müßte. Da Daten über die Jodide fehlen, so sind die Zähigkeiten der entsprechenden 0.5-norm. Chloridlösungen bei 25° — bezogen auf Wasser derselben Temperatur — als Einheit zum Vergleich in der letzten Spalte der Tabelle mitgeteilt.<sup>1</sup> Die Reihe zunehmender Zähigkeit ist K, H, Na, Ba, Cd, Li, Ca, Mg, die der Reihe der Geschwindigkeitskonstanten näher liegt als bei den Ionengeschwindigkeiten der Fall war, und wodurch zum Teil die unerwarteten Werte bei Cadmium und Wasserstoff ihre Erklärung finden. Der Schluß, den man aus den beiden anormalen Geschwindigkeitskonstanten ziehen muß ist, daß Jod wahrscheinlich in Cadmiumjodid schneller und in Jodwasserstoff

<sup>1</sup> Nach Messungen von J. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 31 u. REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 744.

langsamer diffundiert als die angeführten Überlegungen erwarten ließen.

In den Ergebnissen dieser Untersuchung ist offenbar, wenn man sie nach den bis jetzt bekannten Tatsachen beurteilt, nichts vorhanden, was mit der Diffusionstheorie unvereinbar wäre. Andererseits sind die Resultate in den meisten Beziehungen in guter Übereinstimmung mit den Folgerungen aus dieser Theorie; eine Untersuchung über den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zwischen Jod und Metall ist bereits begonnen worden.

### **Zusammenfassung.**

1. Die Lösungsgeschwindigkeiten von Cadmium; Eisen, Nickel und Kobalt in ähnlichen Jodlösungen sind gemessen worden und haben sich als gleich erwiesen. Dies Ergebnis erweitert die Liste der Metalle, die sich nach einer früheren Untersuchung mit gleicher Geschwindigkeit lösen, von 5 auf 8, nämlich Hg, Cu, Ag, Zn, Cd, Fe, Ni, Co.

2. Zinn gibt eine höhere Geschwindigkeitskonstante als diese Metalle. Dies ist zu erwarten, wenn die Bildung von Stannijodid in zwei Stufen stattfindet, wie es wahrscheinlich der Fall ist.

3. Magnesium löst sich abnorm schnell wegen der Rührwirkung des auf seiner Oberfläche entwickelten Wasserstoffs.

4. Eine Zunahme der Azidität der Lösung über 0.1-norm. erniedrigt den Wert der Geschwindigkeitskonstanten.

5. Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit von Cadmium in Gegenwart von acht verschiedenen Jodiden bestimmt; abgesehen von Cadmiumjodid und Jodwasserstoff entsprechen die relativen Werte der Geschwindigkeitskonstanten im Rohen der Reihe, die zu erwarten wäre aus den wahrscheinlichen Diffusionskonstanten der entsprechenden Trijodide, wie man sie nach den vorhandenen Daten berechnen kann. Da die Diffusionskoeffizienten von Jod in den verschiedenen Lösungen noch unbekannt sind, so ist es bisher nicht möglich, eine befriedigende Prüfung der Diffusionstheorie mit diesen Werten vorzunehmen.

6. Die Gesamtergebnisse stützen die Diffusionstheorie.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1911.