

A kaliumhypoiodit átalakulásának sebessége.

Schwicker Alfred, áll. főreáliskolai tanártól

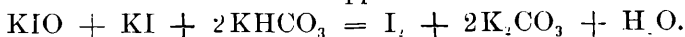
Kaliumhydroxydiban oldott jód tudvalevőleg részben kaliumhypoiodittá lesz:



ez is azonban csakhamar kaliumjodatra és jodidra változik át. *Berthelot* szerint az oldás hőcsökkenéssel jár és a néhány perc múlva észlelhető hőmérséklet-emelkedés a hypoiodit fokozatos átalakulását jelenti jodáttá. A folyamat hígabb oldatokban elég lassú és pontosan mérhető. A keletkező hypoiodit mennyisége függ főképpen az egyesülő alkatrészek koncentrációjától, a hőmérséklettől és alább még megnevezendő más körülménytől is.

A következőkben megkísérlettem az imént nevezett módon keletkező kaliumhypoiodit különböző feltételek mellett végbenemő átalakulásának sebességét meghatározni, különös tekintettel arra, hogy a reakciók mely rendjéhez sorakozik és hogy a követett eljárás az adott körülmények között eléggé megbízható-e. A teljes és szisztematikus kidolgozást a közel jövőben más helyen teszem közzé.

Kísérletembe változó tartalmú jód-jodkaliumoldatot, néhány esetben szilárd jodot és tiszta kaliumhydroxydoldatot használtam. A reakció keveréke minden esetben 100 cm³ volt és az alkotórészek 50—50 cm³-ének összeöntéséből keletkezett, a melyből meghatározott időben 10 cm³-t pipettával kivettem és 25 cm³ közel $\frac{1}{1}$ n. tiszta kaliumbikarbonatoldatba folytattam, rendszeren 10 másodperczzel a feljegyzett idő előtt. Ilyenkor a hypoioditból a ód kiválatott következőképpen:



A kaliumbikarbonat-oldathoz minden esetben 25 cm³ szikvizet is adtam azon czélból, hogy a keletkező normális kalium-

karbonat ismét bikarbonattá legyen és a miatt jodveszteség elő ne álljon.

A kivárott jódot 0·01 n. kaliumstibiotartrat vagy kaliumarsenit-oldattal titráltam. Ellenőrzés céljából bórsavat és kaliumbikarbonatot is használtam, sőt néhány alkalommal felesleges kaliumarsenit-oldatba adtam a reakciókeveréket és 0·01 n. joddal visszatitráltam.

Az eredmények mindenkor egybevágók voltak.

A szükséges állandó temperatura 12° C. volt. Ezt egy nagyobb vizfürdő szolgáltatta, melyen keresztül a vízvezetéki víz állandó árama folyt. Az ingadozás összes kísérleteim tartamában néhány tized fokot nem haladott meg és órákon belül alig észrevehető volt.

A reagáló alkotrészek keverése után néhány perczig megvártam az esetleges hőkülömbözetek kiegyenlítődsét és különösen a kaliumhydroxyd és jod teljes egyesülését, mely főleg higabb oldatokban majd kitünik, tart egy ideig. Ezen időket az alább felsorolt táblázatok fejéin pontosan megjelöltem. Oldatok titerjeit a reakciókeverékben, valamint a végül kiszámított reakciói konstánst egy literre szóló tized-grammaequivalensekben fejeztem ki.

A következő táblázatban (és valamennyiben) A az első titrálásnál, A—x a megfelelő időpontokban elhasznált 0·01 n. ársenoldat köbczentiméterjeinek számát jelenti; x az átalakult rész, $\frac{x}{A-x}$ ennek viszonya a még találtéhoz, A k egy állandó, t az idő perczekben A-tól, az első titrálástól számítva.

A reakció-keverékben van:

0 1641 n. jod + 0·2425 n. KOH.

A = 10 00 2 perczcel a keverés után.

t	A—x	x	$\frac{x}{A-x}$	A k
1	6·78	3·22	0·475	0·4750
2	5·12	4·88	0·952	0·4765
3	4·14	5·86	1·415	0·4703
5	2·96	7·04	2·380	0 4760
8	2·10	7·90	3·762	0·4702
13	1·40	8·60	6·145	0·4720
18	1·04	8·96	8·620	0·4788
				<hr/> 0·47400

A reakció tehát eszerint másodrendű, a melyben a sebességet következő differenciál-egyenlet fejezi ki:

$$\frac{d x}{d t} = k (A-x)^2 \text{ és integrálva a kellő határok között}$$

$$A k = \frac{1}{t} \frac{x}{A-x};$$

a hol $A-x$ és x a még át nem alakult, illetőleg már átalakult kaliumhypo-jodit mennyiségét jelenti és a hol t ismét az idő, k az ugynevezett *reakciói konstáns vagy koefficiens*

A reakció a nevezett koncentrációjú oldatban, mint látható, igen gyorsan halad és közel 30 percz mulva be van fejezve; az állandó a kísérleti hibákból eredő csekélységgel rendetlenül ingadozik a középértéke körül.

A következő táblázatokban felsorolt adatokból kitünik a használt módszer megbízhatósága és a reakció másodrendű volta. Rövidség okáért az $A-x$ -et és $\frac{x}{A-x}$ viszonyt elhagytam.

I.			II.		
0·1313 n. jod + 0·2424 n. KOH			0·09886 n. jod + 0·2425 n. KOH		
A = 1324 2' mulva			A = 17·96 2' mulva		
t	x	Ak	t	x	Ak
1	3·96	0·4267	1	5·00	0·3860
3	7·48	0·4326	2	7·94	0·3968
5	9·12	0·4448	3	9·60	0·3830
8	10·26	0·4302	5	12·00	0·4008
13	11·24	0·4323	8	13·56	0·3852
18	11·80	0·4552	13	14·02	0·3930
0·44143			0·38913		
III.			IV.		
0·03282 n. jod + 0·2425 n. KOH			0·01641 n. jod + 0·194 n. KOH		
A = 21·68 2' mulva			A = 10·70 2' mulva		
1	2·48	0·1300	6	2·10	0·0407
2	4·68	0·1376	11	2·30	0·0405
3	6·26	0·1353	18	4·48	0·0400
5	8·64	0·1322	28	5·68	0·0404
8	11·08	0·1312	38	6·50	0·0408
13	13·92	0·1380	50	7·14	0·0401
23	16·36	0·1368	68	7·86	0·0407
0·13460			0·04046		

V.			VI.		
0·1740 n. jod + 0·436 n. KOH			0 06564 n. jod + 0·304 n. KOH		
A = 11·96 3' mulva			A = 24·20 2' mulva		
t	x	Ak	t	x	Ak
2	4·52	0·3040	2	8·58	0·2745
4	7·56	0·3040	4	12·96	0·2881
6	7·76	0·3079	7	16·12	0·2850
10	9·04	0·3095	11	18·46	0·2920
17	10·00	0·3005	16	19·88	0·2875
24	10·54	0·3090	24	21·20	0·2944
		<u>0·30581</u>	33	21·96	0·2955
					<u>0·28814</u>

A VI. számú tabellában felsorolt meghatározásoknál a reakciókeveréket 1·5%-os bórsavoldatba adtam és kaliumbikarbonáttal s arzénittel titráltam; az eredmény nem változott.

VII.			VIII.		
0·1 n. jod + 0·2346 n. KOH			0·1 n. jod + 0·2346 n. KOH		
A = 17 54 2' mulva			A = 12·16 3' mulva		
1	5·16	0·4165	2	6·36	0·2820
2	8·10	0·4289	4	6·58	0·2945
3	9·78	0·4202	6	7 62	0·2800
4	11 12	0·4330	10	9·00	0·2850
8	13·54	0·4231	15	9·80	0·2761
13	14·90	0·4341	25	10·68	0·2887
30	16·20	0·4166			<u>0·2844</u>
		<u>0·4247</u>			

VIII. sz. kísérlet ellenőrző és úgy hajtottam végre, hogy a reakciókeverék 10 cm³-ét 20 cm³ K 0·01 n. kaliumarzenitoldathoz adtam és a felesleget 0·01 n. jodoldattal visszatitráltam; A x a két titer különbsége. Az eredmény, később látható ugyanaz.

IX.

0·05 n jod + 0·2616 n. KOH

A = 26·60 2' mulva

t	x	Ak
1	4·44	0·2005
2	7·60	0·2000
3	10·14	0·2055
5	13·44	0·2045
10	18·00	0·2093
20	21·46	0·2085
30	22·81	0·2015
		<hr/>
		0·20433

X.

0·05 n. jod + 0·1744 n. KOH

A = 22·40 2' mulva

t	x	Ak
1	4·76	0·2700
3	10·12	0·2745
5	12·98	0·2758
7	14·78	0·2771
12	17·26	0·2795
18	18·76	0·2862
28	19·86	0·2791
		<hr/>
		0·27745

XI.

0·05 n jod + 0·1308 n. KOH

A = 18·30 2' mulva

1	4·82	0·3578
2	7·60	0·3550
4	10·70	0·3582
6	12·50	0·3591
10	14·34	0·3605
15	15·48	0·3659
20	16·48	0·3618
		<hr/>
		0·35975

XII.

0·05 n. jod + 0·0970 n. KOH

A = 15·10 2' mulva

1	3·84	0·3410
2	6·20	0·3482
5	9·64	0·3532
8	11·08	0·3445
13	12·36	0·3408
25	13·52	0·3403
		<hr/>
		0·34466

XIII.

0·05 n jod + 0·05 n. KOH

A = 6·82 2' mulva

t	x	Ak
1	1·72	0·3293
2	2·52	0·2829
3	3·20	0·2854
5	3·83	0·2600
8	4·52	0·2335
13	5·06	0·2105
18	5·52	0·2082
45	6·20	0·1866

XIV

0·1641 n. jod + 0·1641 n. KOH

A = 4·12 5' mulva

t	x	Ak
2	1·04	0·1688
6	2·06	0·1666
10	2·56	0·1645
15	2·92	0·1623
20	3·18	0·1695
30	3·42	0·1630
		<hr/>
		0·16573

A XIII. kísérletben az állandó hirtelen csökken; oka ennek, hogy ily hig oldatban a KOH és jod egyesülése feltűnően sokáig tart, a miért is a reakció-keverék nem zöldes-sárga elejétől fogva, mint valamennyi más keveréknél, hanem eleinte a még szabad jódtól barnás és csak a feljegyzett 5 percz után veszi fel a jellemző zöldes-sárga színt. Ha a kezdet állapotot $A = 2 \cdot 90$ innen számítjuk, akkor a konstáns, tekintettel a titrálható $A-x$ csekély voltára, kielégítő lesz.

XIII a)

$A = 2 \cdot 90$ 7' a keverés után:

t	$A-x$	x	A k
3	2·30	0·60	0·087
8	1·76	1·14	0·082
13	1·30	1·60	0·094
40	0·62	2·28	0·092
			0·0887

XIV-ben nagyobb a koncentráció az egyesülés 5' mulva teljes, az állandó tehát nem változik

XVI.

1·808 g. finom porrá dörzsölt jódot 100 cm^3 0·380 n. KOH-ban oldottam. Az oldás igen gyors, a keletkezett oldat zöldes-sárga Tehát:

0·1424 n. jod + 0 380 n. KOH

$A = 14 \cdot 90$ 5' mulva

t	$A-x$	x	A k
2	11·78	3·12	0·1324
4	9·82	5·08	0·1293
6	8·22	6·68	0·1354
10	6·58	8·32	0·1265
15	5·14	9·76	0·1266
20	4·16	10·74	0·1299
30	2·96	11·94	0·1344
40	2·48	12·42	0·1252
			0·12996

XVII.

0·2084 g. n (szilárd) jód +
0 3800 n. KOH

A = 10·70 5' mulva

t	x	Ak
4	4·50	0·1814
10	6·90	0·1816
16	8·00	0·1851
25	8·80	0·1852
		<hr/> 0·18332

XVIII.

0·1278 n. (szilárd) jód +
0·1900 n. KOH

A = 5·10 6' mulva

t	x	Ak
2	1·06	0·1312
5	2·04	0·1333
9	2·82	0·1374
15	3 42	0·1358
24	3·82	0·1300
		<hr/> 0·13354

XIX.

0·05 n jódoldat + 0·04889 n. KOH

Felesleges jód 0·0011 n.

A = 4·98 3' mulva

t	x	Ak
1	0·96	0·2388
2	1·50	0·2155
3	1·92	0·2100
5	2·40	0·1861
8	2·88	0·1715
13	3·26	0·1456
45	4·20	0·1200
60	4·28	0·1019
82	4·40	0·0925

XX.

0·05 n. jódoldat + 0·0446 n. KOH

Felesleges jód = 0·0054 n.

A = 4·14

t	x	Ak
1	1 00	0·3185
4	2·02	0·2382
9	2·68	0·2040
14	2·84	0·1543
24	3·10	0·1250
40	3·38	0·1112
69	3·48	0·0754

Felesleges jód jelenlétében a KOH és jód egyesülése igen lassú, kevés a keletkező hypojodit és úgy látszik, hogy felesleg jód késlelteti az átalakulás sebességét; még magasabb temperaturánál is, mert a XX. sz. kísérletet 25° C-on hajtottam végre.

A hypojodit átalakulását néhány esetben 25°-on is mértem, ezen mérésekből tájékozás céljából egyet ide iktatok

- 81 -

XXI.

0·1 n. jodoldat + 0·1 n. KOH T = 25° C

A = 2·04 3·5' mulva k = 27·66

t	A-x	x	A k
1·5	1·44	0·60	0·278
6·5	0·72	1·32	0·281
11·5	0·48	1·56	0·282
21·5	0·24	1·80	0·278
56·5	0·08	1·96	0·288
			0·2852

A reakció sebessége tehát jóval nagyobb ezen hőfokon, de kevés a keletkező hypojodit.

Befejezésül a talált adatokat a következő táblázatba foglalom össze; k tized-gramm-aequivalens hypojoditban van kifejezve, percze és literre szól.

Sz.	Jod	KOH	KOH felesleg	A k	k t
1	0·1641	0·2425	0·0784	0·4740	9·48
2	0·1313	0·2425	0·1112	0·4414	6·66
3	0·0989	0·2425	0·1436	0·3891	4·36
4	0·0328	0·2425	0·2097	0·1346	1·24
5	0·0164	0·1940	0·1776	0·0405	0·76
6	0·1740	0·4360	0·2620	0·3058	5·11
7	0·0656	0·3040	0·2384	0·2881	2·38
8	0·1000	0·2346	0·1346	0·4247	4·84
9	0·1000	0·2346	0·1346	0·2844	4·68
10	0·05	0·2616	0·2116	0·2043	1·54
11	0·05	0·1744	0·1244	0·2775	2·43
12	0·05	0·1308	0·0808	0·3598	3·93
13	0·05	0·0970	0·0470	0·3447	4·57
14	0·05	0·0500	—	0·0887	6·12
15	0·1641	0·1641	—	0·1657	8·04
16	0·1424	0·3800	0·2376	0·1300	2·21
17	0·2084	0·3800	0·1716	0·1833	3·43
18	0·1278	0·1900	0·0631	9·1335	5·24

16., 17. és 18. számú adatok szilárd jódra vonatkoznak, a többi a jódnak jódkáliumos oldatai.

Összefoglalás.

1. A kaliumhypo-jodit átalakulása a másodrendű reakciókhoz tartozik. Ezen feltűnő jelenség magyarázatára még újabb kísérletek teendők.

2. A sebesség a koncentrációval nő. Kaliumhydroxyd feleslege lassítja az átalakulást és úgy látszik arányosan ennek koncentrációjával. Felesleges jód zavarólag hat. Jod-jodkaliumos oldatok nagyobb sebességet mutatnak, mint az egyenlő koncentrációjú szilárd jod oldata kaliumhydroxyd-ban.

3. A keletkező kaliumhypo-jodit mennyisége és állandósága kaliumhydroxyd-feleslegben nagyobb és sokkal csekélyebb, ha jod van feleslegben.

4. Növekedő hőmérsékkel a sebesség nagyon nő, a keletkező hypo-jodit mennyisége, állandósága tetemesen csökken.

Pozsony, 1894. május havában.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des Vereine für Naturkunde zu Presburg](#)

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: [NF_8](#)

Autor(en)/Author(s): Schwicker Alfred

Artikel/Article: [A kaliumhypoiodit átalakulásának sebessége 74-82](#)