

Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypoiodits.

Von *Alfred Schwicker*, Prof. a. d. kön. ung. Staats-Oberrealschule.

In Kaliumhydroxyd gelöstes Jod setzt sich bekanntlich theilweise in Kaliumhypoiodit um:



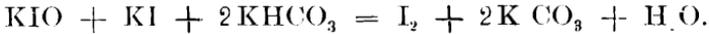
welches sich aber alsbald in Kaliumjodat und Jodid verwandelt. Nach *Berthelot* begleitet die Auflösung des Jodes Temperaturabnahme und das nach einigen Minuten erfolgende Steigen der Temperatur zeigt das allmähliche Umwandeln des Hypoiodits in Jodat an. Der Vorgang ist in mässig concentrirter Lösung genügend langsam und pünktlich messbar. Die Menge des entstehenden Hypoiodits hängt hauptsächlich von der Concentration der reagierenden Bestandtheile, von der Temperatur und von anderen später namhaft zu machenden Umständen ab.

In Folgendem habe ich versucht die Umwandlungsgeschwindigkeit des in oben bezeichneter Weise entstehenden Kaliumhypoiodits zu bestimmen, mit besonderer Rücksicht auf die Ordnung der Reaction und auf die Verlässlichkeit des angewandten Messungsverfahrens. Absolute Resultate waren selbstverständlich nicht zu erwarten. Die ausführliche Untersuchung wird an anderer Stelle publiciert werden.

Zu den Versuchen wurden Jod-Jodkaliumlösungen verschiedenen Titters, in einigen Fällen festes Jod und reines Kaliumhydroxydlösungen gebraucht.

Das Reaktionsgemisch betrug stets 100 cm³, entstanden durch Zusammengiessen von je 50 cm³ der reagierenden

gelösten Bestandtheile und wurden demselben in bestimmten Zeiten 10 cm^3 entnommen und in 25 cm^5 circa $\frac{1}{1}$ n. reine Kaliumbikarbonatlösung zugelassen. Hierbei schied sich das Jod aus dem Hypojodit nach folgendem Schema aus:



Der Kaliumbikarbonatlösung waren noch jedesmal 25 cm^5 reines Sodawasser zugegeben, damit das bei der Abscheidung des Jodes entstehende normale Kaliumkarbonat wieder in Bikarbonat überführt werde und kein Jodverlust entstehe.

Das ausgeschiedene Jod wurde mittelst $0\cdot01$ n. Kaliumstibiotat- oder Kaliumarsenitlösung titriert. Zur Kontrolle wurden auch Mischungen von Borsäure- und Kaliumbikarbonatlösungen verwandt; in einigen Fällen das Reaktionsgemisch in überschüssige Kaliumarsenitlösung gebracht und mit $0\cdot01$ n. Jodlösung zurücktitriert. Die Resultate blieben sich gleich. Eine konstante Temperatur von 12° C . lieferte ein grosses Wasserbad, durch welches ein gleichmässiger, kontinuierlicher Strom Wasserleitungswasser floss. Die Temperaturschwankung betrug dabei während der Dauer sämtlicher Versuche kaum einige Zentelgrade und war stundenlang nicht bemerkbar.

Nach der Mischung der reagierenden Lösungen wurde der Ausgleich eventueller Temperaturdifferenzen, hauptsächlich aber die Zeit der vollständigen Vereinigung des Jodes mit dem Kaliumhydroxyd abgewartet, welche an der grünlichgelben Färbung des Gemisches erkenntlich ist und in verdünnteren Lösungen nicht sobald erfolgt. Diese Zeiten sind in den unten angeführten Tabellen eingangs verzeichnet. Titer der Lösungen *im Reaktionsgemisch* sind in Grammaequivalenten ausgedrückt.

In der folgenden Tabelle (sowie in sämtlichen) bedeuten A, die Anzahl der bei der ersten Titration, $A-x$ diejenigen in bestimmten Zeitpunkten verbrauchten Kubikcentimeter $0\cdot01$ n. Kaliumarsenitlösung; x ist der umgewandelte Antheil, $\frac{x}{A-x}$, dessen Verhältniss zu dem noch unveränderten, A k eine Konstante und t ist die Zeit in Minuten gerechnet von A, von der ersten Titration.

Im Reaktionsgemisch sind enthalten:

0·1641 n. Jod + 0·2425 n. KOH.

A = 10 00 2 Minuten nach der Mischung.

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
				<u>0·47400</u>

Die Reaction ist also zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeit ist:

$\frac{d x}{d t} = k (\Lambda - x)^2$ und integriert, mit Rücksicht auf die entsprechenden Grenzen:

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

wo $\Lambda - x$ und x den noch nicht, respective den schon umgewandelten Antheil und $A k$ die *Reaktionskonstante* bedeuten.

Die Reaction ist, wie ersichtlich, sehr rasch und in nahe 30 Minuten fast vollständig beendet; die Konstante schwankt, mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern behaftet, unregelmässig um einen Mittelwerth.

Aus den folgenden Angaben ergibt sich die Verlässlichkeit der angewandten Methode und erweist sich die Reaction hauptsächlich als eine der zweiten Ordnung.

I.			II.		
0·1313 n. Jod + 0·2425 n. KOH			0·09886 n. Jod + 0·2425 n. KOH		
A = 1324 nach 2'			A = 17·96 nach 2'		
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
		<u>0·44143</u>			<u>0·38913</u>

III.			IV.		
0·03282 n. Jod + 0·2425 n. KOH			0·01641 n. Jod + 0·194 n. KOH		
A = 21·68 nach 2'			A = 10·70 nach 2'		
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
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>			<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
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 nach 3'			A = 24·20 nach 2'		
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
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>			<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
0·30581			0·2955		
			<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
			0·28814		

Bei den Messungen der VI. Tabelle wurde das Reaktionsgemisch zu einer 1·5% Borsäurelösung gegeben, dann mit Kaliumbikarbonat und 0·01 Arsenitlösung titriert.

VII.			VIII.		
0·1 n. Jod + 0·2346 n. KOH			0·1 n. Jod + 0·2346 n. KOH		
A = 17·54 nach 2'			A = 12·16 nach 3'		
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	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>			0·2844		
0·4247					

Nr. VIII enthält Kontrollversuche, angestellt in der Weise, dass man 10 cm³ des Reactionsgemisches in 20 cm³ (überschüssige) 0·01 n. Kaliumarsenitlösung einfließen liess und mit 0·01 n. Jodlösung zurücktitrierte; A x ist die Differenz der beiden Titer.

IX

0·05 n. Jod + 0·2616 n. KOH

A = 26·60 nach 2'

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 nach 2'

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 nach 2'

t	x	Ak
1	4·82	0·3578
2	7·60	0·3550
4	10·70	0·3582
6	12·50	0·3691
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 nach 2'

t	x	Ak
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.			XIV		
0·05 n. Jod + 0·05 n. KOH			0·1641 n. Jod + 0·1641 n. KOH		
A = 6·82 nach 2'			A = 4·12 nach 5'		
t	x	Ak	t	x	Ak
1	1·72	0·3293	2	1·04	0·1688
2	2·52	0·2829	6	2·06	0·1666
3	3·20	0·2854	10	2·56	0·1645
5	3·83	0·2600	15	2·92	0·1623
8	4·52	0·2335	20	3·18	0·1695
13	5·06	0·2105	30	3·42	0·1630
18	5·52	0·2082			0·16573
45	6·20	0·1866			

In Tabelle XIII nimmt die Konstante rapid ab. Die Ursache dieses Verhaltens ist zunächst in der auffallenden Trägheit zu suchen, mit welcher Jod und Kaliumhydroxyd sich in verdünnten Lösungen vereinigen, in Folge deren auch das Reaktionsgemisch nicht, wie bei allen anderen von Anfang an grünlich-gelb, sondern durch das noch unverbundene Jod braun gefärbt ist und erst nach der notierten fünften Minute die charakteristische grünliche Färbung annimmt. Wenn man den Anfangszustand, $A = 2·90$ von hier aus rechnet, so wird die Konstante, mit Rücksicht auf die dann schon geringen Grössen von $A - x$ befriedigend.

XIII a)

A = 2·90 7' nach der Mischung:

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

In Tabelle XIV ergibt sich bei grösserer Concentration nach 5 Minuten vollständige Vereinigung und somit Ständigkeit von $A - k$.

XVI.

1·808 g. fein gepulvertes Jod wurden in 100 cm³ 0·380 n. Kaliumhydroxydlösung gelöst. Das Jod wird rasch aufgenommen und die Lösung klar, grünlich gefärbt. Somit im Reaktionsgemisch:

0·1424 n. Jod + 0·380 n. KOH

A = 14·90 nach 5'

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
			<hr/> 0·12996

XVII.

0·2084 g. n (festes) Jod +
0·3800 n. KOH

A = 10·70 nach 5'

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. (festes) Jod +
0·1900 n. KOH

A = 5·10 nach 6'

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. Jod + 0·0489 n. KOH
Ueberschüssiges Jod = 0·0011 n.

A = 4·98 nach 3'

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. Jod + 0·0446 n. KOH
Ueberschüssiges Jod = 0·0054 n.

A = 4·14 nach 2'

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

Die Anwesenheit von überschüssigem Jod verzögert die Vereinigung und wie es scheint, auch die Umwandlungsgeschwindigkeit, selbst bei höherer Temperatur, denn die Messungen XX sind bei 25° C. ausgeführt.

Es wurden ausserdem noch einige Bestimmungen bei dieser Temperatur (25° C.) gemacht, von welchen ich eine ohne Wahl zur Orientierung herausgreife:

XXI.

0·1 n. Jod + 0·1 n. KOH.

 $\Lambda = 2\cdot04$ nach 3·5'

t	A—x	x	A k
1·5	1·44	0·60	0·278
6·5	0·72	1·32	0·282
11·4	0·48	1·56	0·283
21·5	0·24	1·80	0·278
56·5	0·08	1·96	0·288
			0·2852

Die Geschwindigkeit ist, wie ersichtlich, viel grösser, jedoch gering die entstehende Menge an Hypojodit.

Zum Schluss finden sich die Versuchsdaten in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die Reactionsconstante k ist in Zehntel-Grammaequivalenten berechnet pro Liter und Minute.

Nr. 16, 17 und 18 beziehen sich auf *festes* Jod, die übrigen auf Jod-Jodkaliumlösungen.

Nr.	Jod	KOH	KOH Ueberschuss	A k	k
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

Nr.	Jod	KOH	KOH Ueberschuss	A k	k
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	0·0632	0·1335	5·24

Zusammenfassung.

1. Die Umwandlung des Kaliumhypoiodits gehört zu den Reactionen zweiter Ordnung. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung wird noch gesucht werden.

2. Die Geschwindigkeit wächst mit zunehmender Concentration, wird aber von einem Kaliumhydroxyd-Ueberschuss (annähernd proportional) verzögert. Ueberschüssiges Jod wirkt störend.

3. Die Menge und Beständigkeit des entstehenden Hypoiodits ist bei Kaliumhydroxyd-Ueberschuss grösser und viel geringer wenn überschüssiges Jod vorhanden.

4. Zunehmende Temperatur beschleunigt die Umwandlung sehr und setzt demnach die Menge und Beständigkeit des Hypoiodits erheblich herab.

Pressburg, im Mai 1894.



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: [Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypoiodits 83-91](#)