

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLIKATIONEN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
TALLINN / REVAL

Seeria A № 22

(Veebruar 1943)

Die Wirkung der Kalium- und Bariumionen
auf die Geschwindigkeit einer Ionenreaktion
im Bereich kleiner Gesamtionenstärke

E. Talts

Tallinn 1943

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLIKATIONEN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
TALLINN / REVAL

Seeria A № 22

(Veebruar 1943)

Die Wirkung der Kalium- und Bariumionen
auf die Geschwindigkeit einer Ionenreaktion
im Bereich kleiner Gesamtionenstärke

E. Talts

Tallinn 1943

TALLINNA TEHNILISE KÕIKKÕIGI TOimetised
PUBLIKATSIOONID JA TOIMIKUD
TALLINNA TEHNILISE KÕIKKÕIGI
(Väljaandmine 1943)

Die Wirkung der Kation- und Anionen
auf die Geschwindigkeit einer Ionisation
in einer kleinen Gasentladung

Publikationen der Technischen Hochschule Tallinn / Reval

1. Teil

Trükitud Haridusdirektooriumi, Rahvakasvatustalitus IV, Nr. R-4 loaga. Trükiarv 600 eks.
Paber: ETK paberivabrik, Tallinn; paberi kaust 66 × 94 cm. Trükk ja brošeerimine:
K. Mattieseni trüki- ja köitekoda Tartus. Ilmus septembris 1943.

i 515 11472

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Geschwindigkeit der Ionen-Reaktionen in Lösungen sowohl von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer als auch von der der hinzugefügten Neutralsalze abhängig ist. Nach der Theorie von Brönsted¹⁾ ist die Geschwindigkeitskonstante einer Ionen-Reaktion in verdünnter wässriger Lösung gegeben durch den Ausdruck

$$\log k = \log k_0 + Z_A \cdot Z_B \sqrt{\mu}$$

Diese Beziehung ist nur in verdünnten Lösungen gültig und sie bringt zum Ausdruck, dass die spezifische Wirkung der Ionen in einer derartigen Verdünnung nicht mehr offenbar wird. Die Geschwindigkeitskonstante wird nur durch die Gesamtionenstärke der Lösung und den Wertigkeitstyp der Reaktionsteilnehmer bestimmt. Bei genügender Verdünnung müssten sich die k Werte der Grösse k_0 nähern. Die Untersuchungen über die Neutralsalzwirkung auf die Ionenreaktionen zeigen aber, dass die spezifische Ionenwirkung noch bei relativ niedrigen Konzentrationen deutlich auftritt. A. Parts²⁾ hat bei 3 Reaktionen die Neutralsalzwirkung eingehend untersucht und gefunden, dass die spezifische Ionenwirkung in 0.05 n Lösungen noch deutlich auftritt und dass es daher bei dieser Konzentration mit Hilfe der Brönstedschen Theorie nur qualitativ möglich ist die Wirkung von Neutralsalzen vorauszusagen. Bei den Untersuchungen der Neutralsalzwirkung ist es störend, dass in einer Lösung verschiedene Ionenarten vorhanden sind — die reagierenden Ionen mit ihren entgegengesetzt geladenen Ionen und die Ionen des Neutralsalzes. Der Vergleich spezifischer Ionenwirkungen ist in einem derartigen Gemisch schwierig auszuführen.

Wenn man aber bei einer Ionen-Reaktion, die zwischen gleichnamig geladenen Ionen stattfindet, das entgegengesetzt geladene Ion zum Fremdion wählt, dann können die spezifischen Wirkungen

¹⁾ J. N. Brönsted, Z. phys. Chemie 102. 169 (1922). 115. 337 (1925).

²⁾ A. Parts, Acta et Comm. Univ. Tartuensis A XVIII, 2. (1930).

dieser Fremdionen miteinander verglichen werden. A. Väärismaa ¹⁾ hat in dieser Weise die Wirkung der Kationen Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Cd^{++} auf die Reaktion zwischen den Jodid- und Persulfationen untersucht. Er konnte feststellen, dass bei einwertigen Kationen im Bereich $\mu = 0.044 - 0.0055$ und bei zweiwertigen Kationen im Bereich $\mu = 0.053 - 0.0066$ die spezifische Kationenwirkung erhalten bleibt. In diesem Bereich der Gesamtionenstärke verliefen die Geraden $\log k / \sqrt{\mu}$ bei den einzelnen Kationen nahezu parallel und es lag auch keine Tendenz vor, dass die k Werte bei sinkender Konzentration zusammenfallen, wie es die Theorie Brönsteds verlangt. Es war nun interessant festzustellen, ob eine derartige Tendenz bei noch niedrigeren Konzentrationen auftritt, umsomehr, als bei so niedrigen Konzentrationen sehr wenig Versuchsmaterial über die spezifische Ionenwirkung vorliegt. Zu diesem Zwecke wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt. Da es vorauszusehen war, dass bei niedrigeren Konzentrationen die Versuchsfehler zunehmen werden, wählte ich zur Untersuchung die Kationen K^+ und Ba^{++} , da nach A. Parts und A. Väärismaa Ba^{++} den grössten Unterschied in Bezug auf K^+ bei der Reaktion zwischen Jodid- und Persulfationen aufgewiesen hat. Dabei musste in Betracht gezogen werden, dass das $BaSO_4$ ausfällt und die Gesamtionenstärke sich aus diesem Grunde ändern wird.

Die Reaktion zwischen Jodid- und Persulfationen war in den verdünntesten Lösungen bisher von C. W. King und M. B. Jacobs ²⁾ untersucht worden. Die Reaktion verlief zwischen den Kaliumsalzen und wurde bis $\sqrt{\mu} = 0.025$ untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt. Der Lösung wurde eine bekannte Menge $Na_2S_2O_3$ hinzugefügt, nach deren Verbrauch die auftretende Jodfarbe registriert wurde. Da in der Lösung ein Neutralsalz vorlag, konnte ich diese Resultate nicht zu einem Vergleich benutzen. Später haben O. M. Knudsen und C. W. King ³⁾ die Reaktion bis zu derselben Gesamtionenstärke untersucht und zwar titrierten sie das Jod und korrigierten die Resultate empirisch, wie es auch bei A. Väärismaa geschah. King und Jacobs haben auch die Neutralsalzwirkung des $MgSO_4$ bis

1) A. V ä ä r i s m a a, Magisterarbeit der Universität Tartuensis 1935.

2) C. W. K i n g, M. B. J a c o b s, J. Am. Chem. Soc. 53, 1704, (1931).

3) O. M. K n u d s e n, C. W. K i n g, J. Am. Chem. Soc. 60, 689 (1938).

$\sqrt{\mu} = 0.033$ untersucht. Dabei bestand ein geringer Unterschied in der Wirkung des K' und Mg'' , der jedoch die Versuchsfehler kaum überschritt. Nach A. Parts wies von den 2-wertigen Kationen Mg'' den geringsten Unterschied in Bezug auf das K' auf.

Die Versuchsanordnung.

Die Reaktion zwischen Jod- und Persulfationen verlief in Jodkolben aus Chance Resistance Glas und späterhin bei sehr niedrigen Konzentrationen in zugeschmolzenen Erlenmeyerkolben aus demselben Material. Die Messkolben sowie Pipetten waren aus Woods Glas. Die Messkolben und Reaktionsgefäße wurden sorgfältig mit heisser Chromschwefelsäurelösung gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und danach ausgedampft. Die Reaktionsgefäße wurden getrocknet.

Die Konstanz der Temperatur wurde während des Reaktionsverlaufes mit Hilfe eines elektrisch geheizten Thermostaten, der mit einem Quecksilber-Toluolthermoregulator versehen war, innegehalten. Die Heizung geschah anfangs mit Hilfe einer Heizlampe. Es erwies sich aber, dass die Reaktion lichtempfindlich ist und die Heizlampe wurde durch einen Heizkörper ersetzt. Gleichzeitig wurde der Thermostat in einen verdunkelten Raum übergeführt, so dass weder künstliches noch Sonnenlicht auf den Verlauf der Reaktion einwirken konnte. Das benutzte Beckmannthermometer war nach einem normierten Thermometer eingestellt. Die Schwankungen der Temperatur betragen 25.00 ± 0.03 ° C.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: in zwei kalibrierte Messkolben wurden die entsprechenden Salze eingewogen oder ihre Lösungen bekannter Konzentration aus einer Bürette hinzugefügt und danach in Leitfähigkeitswasser verdünnt, bzw. gelöst. Die Kolben wurden in den Thermostaten gestellt, wo sie mindestens 1 Stunde verblieben, und nach dem Temperaturengleich bis zur Marke aufgefüllt. Das Leitfähigkeitswasser war über alkalischer $KMnO_4$ -lösung in einem CO_2 und NH_3 -freien Luftstrom durch Zinnkühler destilliert. Von jeder Lösung wurden 50 cm^3 in die Jodkolben pipettiert und die Stopper in Gang gesetzt, wenn die Hälfte der Persulfatlösung der Jodidlösung hinzugefügt worden war. Bei Reaktionszeiten, die 1000 Minuten über-

schritten, zeigten die Resultate grosse Schwankungen, deren Ursache ich in der etwaigen Verdampfung des Jods vermutete. Aus diesem Grunde liess ich bei niedrigeren Konzentrationen die Reaktion in zugeschmolzenen Erlenmeyerkolben stattfinden. Das Schliessen der Kolben dauerte ca. 2—3 Minuten, während welcher Zeit die Temperatur der Kolben unter 25°C sank. Bei den kürzesten Reaktionszeiten — 2500 Min. — beträgt diese Zeit ca. 0.1% der gesamten Reaktionsdauer. Im passenden Zeitmoment wurde die Reaktion durch Hinzufügen von ca. 40 g Eis gebremst, die Erlenmeyerkolben in eine Eis-Wassermischung gestellt. Das hinzugefügte Eis war aus destilliertem Wasser hergestellt. Das in 100 cm^3 Reaktionsgemisch ausgeschiedene Jod wurde mit passend verdünnter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Die Präparate: Das *KJ* lag vor als ein Schering „Zur Analyse“ Präparat sowie ein British Drug House Analar Präparat. Die gepulverten und über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Präparate wurden nach der Jodatmethode analysiert. Die beiden Präparate erwiesen sich als gleichwertig und wurden auch bei den Reaktionen parallel benutzt.

Das KJO_3 , welches ich als Ursubstanz benutzte, lag ebenfalls als Schering „Zur Analyse“ und *BDH* Analar Präparat vor. Die gepulverten und über konz. Schwefelsäure getrockneten Salze wurden zur Einstellung der Natriumthiosulfatlösung benutzt. Die Übereinstimmung beider Präparate sowohl bei der Bestimmung des Jodgehaltes des *KJ*, als auch der Einstellung der Natriumthiosulfatlösung wurde als genügendes Kriterium ihrer Gleichwertigkeit angesehen.

Das $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ war ein *BDH* Analar Präparat, welches einmal von $80-0^{\circ}$ und das zweite Mal von $50-0^{\circ}$ umkristallisiert wurde. Das umkristallisierte Salz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure wenigstens 48 Std. getrocknet. Jede 2 Wochen wurde das $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ frisch umkristallisiert. Das Persulfat wurde Jodometrisch analysiert und die jodometrisch ermittelte $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Menge bei den Berechnungen benutzt. Das BaJ_2 wurde nach Gmelin¹⁾ aus Schering „Zur Analyse“ Bariumhydroxyd und Ammoniumjodid hergestellt. Dabei wurde peinlich darauf geachtet, dass bei der Herstellung des Präparates der Luftsauerstoff nicht das Jodid oxydierte. Die Abwesenheit des freien Jods wurde

1) Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie, Nr. 30, 282.

bei jeder BaJ_2 -Lösung sichergestellt. Im Präparat wurde das $Ba^{''}$ als $BaSO_4$ und das Jod nach der Jodatmethode bestimmt und so quantitativ festgestellt, dass weder überschüssiges Ammonium noch HCO_3' im Präparat verblieben war.

Das BaS_2O_8 wurde ebenfalls nach Gmelin aus Scherings „Zur Analyse“ Bariumhydroxyd und Ammoniumpersulfat analog dem Bariumjodid hergestellt. Das Salz wurde nicht auskristallisiert, da es sich in wässriger Lösung langsamer zersetzt als in festem Zustande. Die Lösung wurde in bezug auf $Ba^{''}$ und S_2O_8'' analysiert. Dabei erwies es sich, dass $Ba^{''}$ gravimetrisch als $BaSO_4$ jedesmal mehr gefunden wurde als jodometrisch das S_2O_8'' . Je konzentrierter die Lösung war, desto grösser war die Differenz. Es konnte festgestellt werden, dass die Übereinstimmung besser wurde, wenn das $Ba^{''}$ vor der Titration des S_2O_8'' mit K_2SO_4 gefällt wurde. Aber auch bei dieser Modifikation des Analysenganges betrug der Unterschied zwischen den beiden Resultaten ca. 1%. Bei den Berechnungen benutzte ich die Resultate der jodometrischen Methode. Da das BaS_2O_8 sich schneller zersetzt als das $K_2S_2O_8$, wurde vor jeder Reaktionsserie das Salz analysiert.

Das $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ war zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert. Es wurde eine 0.01n Vorratslösung hergestellt, die mit KJO_3 eingestellt wurde. Die Vorratslösung wurde nach Bedarf am Tage der Titration verdünnt. Bei den höheren Konzentrationen benutzte ich zum Titrieren 0.004 und 0.005 n Lösungen, bei den verdünntesten jedoch 0.001n. Als Indikator benutzte ich eine 0.5% Lösung löslicher Stärke, von welcher zu jeder Titration 3 cm³ benutzt wurde.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $S_2O_8'' + 2J' \rightarrow 2SO_4'' + J_2$ berechnete ich aus der Gleichung

$$k = \frac{2 \cdot 2,303}{t(a-2b)} \lg \frac{(a-x)2b}{(2b-x)a} \text{ welche bei } a=2b \text{ ergibt}$$

$$k = \frac{2a}{t \cdot a(a-x)}$$

a bezeichnet die Anfangskonzentration des Jodids und b diejenige des Persulfats, x die Konzentration des reagierten Jodids, alle in Mol/Liter.

In den Folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse gebrach und zwar in den Tabellen 1—19 in Gegenwart des K' und von 20—45 in Gegenwart des Ba'' . In den mit einem * bezeichneten Tabellen sind die k Werte von 24.6° C auf 25.0° C mit Hilfe der von A. Parts bestimmten Temperaturkoeffizienten umgerechnet. In den Tabellen 15, 16, 17, 18, 19, 36—45 sind die Resultate der in zugeschmolzenen Erlenmeyerkolben durchgeführten Versuchsreihen wiedergegeben.

Tab. 1.

$$\sqrt{\mu} = 0.147$$

$$a = 0.01250 \quad 2b = 0.00600$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 107.8 | 8.15 | 0.011685 | 0.225 |
| 173.0 | 11.81 | 0.011319 | 0.213 |
| 234.8 | 15.14 | 0.010986 | 0.212 |
| 246.5 | 15.82 | 0.010918 | 0.213 |

Tab. 2.

$$\sqrt{\mu} = 0.141$$

$$a = 0.01100 \quad 2b = 0.00600$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 107.8 | 6.91 | 0.010309 | 0.215 |
| 183.0 | 10.92 | 0.009908 | 0.210 |
| 223.8 | 13.30 | 0.009670 | 0.208 |
| 292.1 | 15.56 | 0.009444 | 0.204 |

Tab. 3.

$$\sqrt{\mu} = 0.141$$

$$a = 0.00800 \quad 2b = 0.00800$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 43.2 | 2.93 + 0.07 | 0.007700 | 0.226 |
| 82.8 | 5.39 + 0.07 | 0.007454 | 0.221 |
| 167.0 | 9.59 + 0.07 | 0.007034 | 0.206 |

Tab. 4.

$$\sqrt{\mu} = 0.141$$

$$a = 0.00500 \quad 2b = 0.01000$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 65.6 | 3.71 + 0.07 | 0.004622 | 0.246 |
| 117.9 | 5.97 + 0.07 | 0.004396 | 0.225 |
| 179.4 | 8.53 + 0.07 | 0.004140 | 0.221 |
| 260.0 | 11.31 + 0.07 | 0.003862 | 0.212 |

Tab. 5*.

$$\sqrt{\mu} = 0.112$$

$$a = 0.003125 \quad 2b = 0.006250$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 94.5 | 1.70 + 0.08 | 0.002947 | 0.211 |
| 232.1 | 3.74 + 0.19 | 0.002732 | 0.205 |
| 364.9 | 5.55 + 0.28 | 0.002542 | 0.199 |
| 371.6 | 5.58 + 0.28 | 0.002539 | 0.197 |

Tab. 6*.

$$\sqrt{\mu} = 0.112$$

$$a = 0.003125 \quad 2b = 0.006250$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 198.8 | 3.33 + 0.16 | 0.002776 | 0.205 |
| 254.3 | 4.20 + 0.21 | 0.002684 | 0.207 |
| 323.2 | 5.15 + 0.28 | 0.002585 | 0.205 |
| 363.1 | 5.58 + 0.28 | 0.002539 | 0.201 |

Tab. 7*.

$$\sqrt{\mu} = 0.114$$

$$a = 0.01000$$

$$2b = 0.002000$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 197.8 | $3.43 + 0.09$ | 0.009648 | 0.209 |
| 261.1 | $4.41 + 0.12$ | 0.009547 | 0.210 |
| 301.6 | $5.03 + 0.15$ | 0.009482 | 0.210 |

Tab. 8*.

$$\sqrt{\mu} = 0.114$$

$$a = 0.01000$$

$$2b = 0.00200$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 180.8 | $3.22 + 0.09$ | 0.009669 | 0.226 |
| 356.3 | $5.62 + 0.15$ | 0.009433 | 0.213 |
| 404.7 | $6.26 + 0.15$ | 0.009359 | 0.219 |
| 411.9 | $6.37 + 0.15$ | 0.009348 | 0.214 |

Tab. 9*.

$$\sqrt{\mu} = 0.114$$

$$a = 0.01000$$

$$2b = 0.00200$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 171.1 | $2.99 + 0.09$ | 0.009692 | 0.220 |
| 248.3 | $4.15 + 0.12$ | 0.009573 | 0.216 |
| 331.6 | $5.24 + 0.15$ | 0.009461 | 0.211 |
| 340.4 | $5.40 + 0.15$ | 0.009445 | 0.213 |

Tab. 10.

$$\sqrt{\mu} = 0.079$$

$$a = 0.002500$$

$$2b = 0.002500$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 263.1 | $1.57 + 0.08$ | 0.002335 | 0.214 |
| 314.1 | $1.75 + 0.08$ | 0.002317 | 0.202 |
| 386.6 | $2.77 + 0.11$ | 0.002282 | 0.197 |
| 411.5 | $2.28 + 0.11$ | 0.002261 | 0.205 |

Tab. 11.

$$\sqrt{\mu} = 0.080$$

$$a = 0.001600$$

$$2b = 0.003200$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 213.8 | $1.03 + 0.05$ | 0.001492 | 0.207 |
| 411.2 | $1.80 + 0.07$ | 0.001413 | 0.195 |
| 512.8 | $2.15 + 0.11$ | 0.001374 | 0.193 |
| 543.0 | $2.21 + 0.11$ | 0.001368 | 0.188 |

Tab. 12.

$$\sqrt{\mu} = 0.080$$

$$a = 0.00160$$

$$2b = 0.003200$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 125.3 | $0.45 + 0.08$ | 0.000947 | 0.239 |
| 207.6 | $0.74 + 0.12$ | 0.000914 | 0.243 |
| 374.4 | $1.33 + 0.20$ | 0.000847 | 0.251 |
| 380.3 | $1.25 + 0.20$ | 0.000855 | 0.233 |

Tab. 13.

$$\sqrt{\mu} = 0.062$$

$$a = 0.001563$$

$$2b = 0.001563$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 314.2 | $0.51 + 0.14$ | 0.001498 | 0.194 |
| 460.0 | $0.64 + 0.21$ | 0.001478 | 0.173 |
| 576.9 | $0.90 + 0.30$ | 0.001443 | 0.196 |
| 671.4 | $1.04 + 0.35$ | 0.001424 | 0.198 |

Tab. 14.

$$\sqrt{\mu} = 0.053$$

$$a = 0.001563$$

$$2b = 0.0007815$$

| t Min. | $\text{cm}^3 0.01n$ | $a - x$ | k |
|----------|---------------------|----------|-------|
| 636.1 | $0.49 + 0.14$ | 0.001500 | 0.191 |
| 680.9 | $0.52 + 0.14$ | 0.001497 | 0.197 |
| 747.0 | $0.58 + 0.18$ | 0.001487 | 0.197 |
| 751.7 | $0.59 + 0.18$ | 0.001486 | 0.197 |

T a b. 15.

$$\sqrt{\mu} = 0.049$$

$$a = 0.001000$$

$$2b = 0.0009140$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 2875 | 2.10 + 0.10 | 0.000780 | 0.216 |
| 2890 | 2.08 + 0.10 | 0.000782 | 0.213 |
| 2865 | 2.09 + 0.10 | 0.000781 | 0.217 |
| 2849 | 2.10 + 0.10 | 0.000780 | 0.218 |
| 2855 | 2.09 + 0.10 | 0.000781 | 0.218 |
| 5712 | 3.25 + 0.10 | 0.000665 | 0.197 |
| 5705 | 3.25 + 0.10 | 0.000665 | 0.197 |
| 5692 | 3.21 + 0.10 | 0.000669 | 0.195 |
| 5680 | 3.32 + 0.10 | 0.000658 | 0.205 |
| 5693 | 3.26 + 0.10 | 0.000664 | 0.199 |
| 5692 | 3.25 + 0.10 | 0.000665 | 0.198 |

T a b. 18.

$$\sqrt{\mu} = 0.035$$

$$a = 0.000700$$

$$2b = 0.000400$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 14435 | 1.88 + 0.22 | 0.000490 | 0.179 |
| 14415 | 1.99 + 0.22 | 0.000479 | 0.196 |
| 14408 | 1.94 + 0.22 | 0.000484 | 0.189 |
| 14448 | 1.91 + 0.22 | 0.000487 | 0.184 |
| 14409 | 1.87 + 0.22 | 0.000491 | 0.178 |
| 14400 | 1.92 + 0.22 | 0.000486 | 0.186 |
| 14426 | 1.92 + 0.22 | 0.000486 | 0.185 |
| 14418 | 1.93 + 0.22 | 0.000485 | 0.187 |
| 14413 | 1.94 + 0.22 | 0.000484 | 0.188 |
| 14405 | 1.93 + 0.22 | 0.000485 | 0.187 |
| 14400 | 1.90 + 0.22 | 0.000488 | 0.182 |

T a b. 16.

$$\sqrt{\mu} = 0.040$$

$$a = 0.001000$$

$$2b = 0.000500$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 5660 | 1.49 + 0.22 | 0.000829 | 0.163 |
| 5665 | 1.50 + 0.22 | 0.000828 | 0.163 |
| 5675 | 1.59 + 0.22 | 0.000819 | 0.176 |
| 5675 | 1.54 + 0.22 | 0.000824 | 0.172 |
| 7100 | 1.90 + 0.22 | 0.000788 | 0.175 |
| 7100 | 1.86 + 0.22 | 0.000792 | 0.169 |
| 7100 | 1.94 + 0.22 | 0.000784 | 0.180 |
| 7100 | 1.94 + 0.22 | 0.000784 | 0.180 |

T a b. 17.

$$\sqrt{\mu} = 0.040$$

$$a = 0.000400$$

$$2b = 0.000800$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 5615 | 0.93 + 0.22 | 0.000285 | 0.164 |
| 5610 | 0.83 + 0.22 | 0.000295 | 0.141 |
| 5610 | 0.94 + 0.22 | 0.000284 | 0.164 |
| 5605 | 0.96 + 0.22 | 0.000282 | 0.170 |
| 5605 | 0.91 + 0.22 | 0.000287 | 0.157 |

T a b. 19.

$$\sqrt{\mu} = 0.035$$

$$a = 0.000500$$

$$2b = 0.000500$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 9927 | 1.28 + 0.22 | 0.000350 | 0.173 |
| 9929 | 1.23 + 0.22 | 0.000355 | 0.165 |
| 9930 | 1.17 + 0.22 | 0.000361 | 0.164 |
| 9938 | 1.29 + 0.22 | 0.000349 | 0.174 |
| 9940 | 1.26 + 0.22 | 0.000358 | 0.169 |
| 9931 | 1.28 + 0.22 | 0.000350 | 0.173 |
| 9930 | 1.18 + 0.22 | 0.000360 | 0.164 |
| 18775 | 1.77 + 0.22 | 0.000301 | 0.141 |
| 18777 | 1.84 + 0.22 | 0.000294 | 0.149 |
| 18795 | 1.87 + 0.22 | 0.000291 | 0.153 |
| 18787 | 1.86 + 0.22 | 0.000292 | 0.152 |
| 18778 | 1.87 + 0.22 | 0.000291 | 0.153 |
| 18770 | 1.86 + 0.22 | 0.000292 | 0.152 |

Tab. 20*.

$$\sqrt{\mu} = 0.164$$

$$a = 0.01550$$

$$2b = 0.001851$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 108.8 | 5.18 | 0.01498 | 0.413 |
| 145.6 | 6.70 | 0.01483 | 0.424 |
| 222.7 | 9.09 | 0.01459 | 0.421 |
| 325.0 | 11.46 | 0.01435 | 0.417 |

Tab. 21*.

$$\sqrt{\mu} = 0.155$$

$$a = 0.01364$$

$$2b = 0.001850$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 76.3 | 3.17 | 0.01332 | 0.382 |
| 118.9 | 4.81 | 0.01316 | 0.394 |
| 171.5 | 6.45 | 0.01299 | 0.392 |
| 207.4 | 7.34 | 0.01291 | 0.385 |

Tab. 22*.

$$\sqrt{\mu} = 0.133$$

$$a = 0.006925$$

$$2b = 0.003680$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 39.0 | 1.50 + 0.12 | 0.006758 | 0.361 |
| 76.9 | 2.85 + 0.12 | 0.006628 | 0.337 |
| 232.8 | 7.64 + 0.12 | 0.006149 | 0.326 |
| 243.7 | 7.89 + 0.12 | 0.006124 | 0.324 |

Tab. 23*.

$$\sqrt{\mu} = 0.118$$

$$a = 0.006925$$

$$2b = 0.001850$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 92.2 | 1.89 + 0.10 | 0.006726 | 0.370 |
| 144.5 | 2.52 + 0.12 | 0.006661 | 0.325 |
| 206.0 | 3.54 + 0.12 | 0.006559 | 0.327 |
| 284.0 | 4.54 + 0.12 | 0.006456 | 0.317 |

Tab. 24.

$$\sqrt{\mu} = 0.118$$

$$a = 0.003300$$

$$2b = 0.004470$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 214.9 | 4.56 + 0.15 | 0.002829 | 0.330 |
| 237.1 | 4.82 + 0.15 | 0.002803 | 0.327 |
| 370.5 | 6.81 + 0.15 | 0.002604 | 0.313 |
| 377.2 | 6.91 + 0.15 | 0.002594 | 0.312 |

Tab. 25.

$$\sqrt{\mu} = 0.097$$

$$a = 0.003300$$

$$2b = 0.002220$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 155.5 | 1.69 + 0.15 | 0.003116 | 0.357 |
| 466.8 | 4.12 + 0.15 | 0.002873 | 0.300 |
| 592.1 | 5.23 + 0.15 | 0.002763 | 0.318 |
| 1279.0 | 8.26 + 0.10 | 0.002464 | 0.264 |

Tab. 26.

$$\sqrt{\mu} = 0.095$$

$$a = 0.003462$$

$$2b = 0.002938$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 105.1 | 1.47 + 0.15 | 0.003300 | 0.322 |
| 247.5 | 3.14 + 0.15 | 0.003133 | 0.326 |
| 286.8 | 3.59 + 0.15 | 0.003088 | 0.329 |
| 321.2 | 4.02 + 0.12 | 0.003048 | 0.322 |

Tab. 27.

$$\sqrt{\mu} = 0.091$$

$$a = 0.003462$$

$$2b = 0.001506$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 127.2 | 0.90 + 0.15 | 0.003357 | 0.346 |
| 278.1 | 1.76 + 0.15 | 0.003271 | 0.302 |
| 352.8 | 2.23 + 0.15 | 0.003224 | 0.313 |
| 358.4 | 2.23 + 0.15 | 0.003224 | 0.309 |

T a b. 28.

$$\sqrt{\mu} = 0.093$$

$$a = 0.003300 \quad 2b = 0.001824$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 188.6 | 1.58 + 0.15 | 0.003127 | 0.329 |
| 303.2 | 2.38 + 0.15 | 0.003047 | 0.311 |
| 430.4 | 3.55 + 0.15 | 0.002930 | 0.339 |
| 451.0 | 3.34 + 0.15 | 0.002951 | 0.302 |

T a b. 29.

$$\sqrt{\mu} = 0.065$$

$$a = 0.001715 \quad 2b = 0.00882$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 548 | 0.98 + 0.15 | 0.00331 | 0.303 |
| 1279 | 1.93 + 0.10 | 0.001512 | 0.255 |
| 1781 | 2.55 + 0.10 | 0.001450 | 0.256 |
| 2601 | 3.12 + 0.10 | 0.001393 | 0.224 |

T a b. 30.

$$\sqrt{\mu} = 0.065$$

$$a = 0.001715 \quad 2b = 0.008800$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 780 | 1.75 + 0.10 | 0.001530 | 0.323 |
| 798 | 1.86 + 0.10 | 0.001519 | 0.354 |
| 2403 | 3.42 + 0.10 | 0.001363 | 0.280 |
| 2409 | 3.23 + 0.10 | 0.001382 | 0.258 |

T a b. 31.

$$\sqrt{\mu} = 0.062$$

$$a = 0.001372 \quad 2b = 0.008930$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 329 | 0.54 + 0.10 | 0.001306 | 0.345 |
| 504 | 0.74 + 0.10 | 0.001286 | 0.303 |
| 787 | 1.07 + 0.10 | 0.001255 | 0.283 |
| 1470 | 1.75 + 0.10 | 0.001187 | 0.260 |

T a b. 32.

$$\sqrt{\mu} = 0.062$$

$$a = 0.001372 \quad 2b = 0.000883$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 317 | 0.48 + 0.10 | 0.001314 | 0.312 |
| 576 | 0.83 + 0.10 | 0.001279 | 0.289 |
| 1271 | 1.56 + 0.10 | 0.001206 | 0.254 |
| 1754 | 2.00 + 0.10 | 0.001162 | 0.240 |

T a b. 33.

$$\sqrt{\mu} = 0.053$$

$$a = 0.000686 \quad 2b = 0.000880$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 864 | 0.65 + 0.12 | 0.000609 | 0.327 |
| 876 | 0.59 + 0.12 | 0.000615 | 0.293 |
| 1250 | 1.09 + 0.12 | 0.000565 | 0.252 |
| 2250 | 1.29 + 0.12 | 0.000545 | 0.253 |
| 2256 | 1.27 + 0.12 | 0.000547 | 0.252 |

T a b. 34.

$$\sqrt{\mu} = 0.053$$

$$a = 0.000686 \quad 2b = 0.000880$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 1265 | 0.95 + 0.12 | 0.000579 | 0.321 |
| 1270 | 0.94 + 0.12 | 0.000580 | 0.320 |
| 2622 | 1.67 + 0.12 | 0.000507 | 0.293 |
| 2628 | 1.69 + 0.12 | 0.000505 | 0.293 |

T a b. 35.

$$\sqrt{\mu} = 0.040$$

$$a = 0.000290 \quad 2b = 0.000580$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 5535 | 0.91 + 0.09 | 0.000190 | 0.294 |
| 5535 | 0.91 + 0.09 | 0.000190 | 0.294 |
| 5535 | 0.88 + 0.09 | 0.000193 | 0.276 |
| 5535 | 0.90 + 0.09 | 0.000191 | 0.287 |
| 5555 | 0.93 + 0.09 | 0.000188 | 0.283 |
| 5570 | 0.89 + 0.09 | 0.000192 | 0.275 |

T a b. 36.

$$\sqrt{\mu} = 0.041$$

$$a = 0.000500$$

$$2b = 0.000464$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 5595 | 1.35 + 0.07 | 0.000358 | 0.308 |
| 5590 | 1.31 + 0.07 | 0.000362 | 0.297 |
| 5590 | 1.32 + 0.07 | 0.000361 | 0.301 |
| 7160 | 1.50 + 0.07 | 0.000343 | 0.281 |
| 7170 | 1.51 + 0.07 | 0.000342 | 0.283 |
| 7170 | 1.49 + 0.07 | 0.000344 | 0.279 |

T a b. 37.

$$\sqrt{\mu} = 0.038$$

$$a = 0.000640$$

$$2b = 0.000230$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 4215 | 0.61 + 0.07 | 0.000572 | 0.274 |
| 4220 | 0.58 + 0.07 | 0.000575 | 0.254 |
| 4225 | 0.60 + 0.07 | 0.000573 | 0.269 |
| 4230 | 0.62 + 0.07 | 0.000571 | 0.277 |
| 8305 | 0.93 + 0.07 | 0.000540 | 0.240 |
| 8520 | 1.04 + 0.07 | 0.000529 | 0.267 |

T a b. 38.

$$\sqrt{\mu} = 0.033$$

$$a = 0.000145$$

$$2b = 0.000441$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 5590 | 0.27 + 0.09 | 0.000109 | 0.243 |
| 5590 | 0.28 + 0.09 | 0.000108 | 0.251 |
| 5585 | 0.26 + 0.09 | 0.000110 | 0.235 |
| 5585 | 0.26 + 0.09 | 0.000110 | 0.235 |
| 8340 | 0.37 + 0.09 | 0.000099 | 0.221 |
| 8340 | 0.40 + 0.09 | 0.000096 | 0.241 |
| 8340 | 0.40 + 0.09 | 0.000096 | 0.241 |

T a b. 39.

$$\sqrt{\mu} = 0.028$$

$$a = 0.000320$$

$$2b = 0.000160$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 10055 | 0.40 + 0.09 | 0.000271 | 0.242 |
| 10045 | 0.40 + 0.09 | 0.000271 | 0.240 |
| 10025 | 0.43 + 0.09 | 0.000268 | 0.261 |
| 14280 | 0.53 + 0.09 | 0.000258 | 0.260 |
| 14280 | 0.52 + 0.09 | 0.000259 | 0.253 |
| 14260 | 0.55 + 0.09 | 0.000256 | 0.286 |
| 14245 | 0.53 + 0.09 | 0.000258 | 0.262 |

T a b. 40.

$$\sqrt{\mu} = 0.030$$

$$a = 0.0002572$$

$$2b = 0.0002572$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.01 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 7129 | 0.45 + 0.06 | 0.0002060 | 0.271 |
| 7107 | 0.47 + 0.06 | 0.0002042 | 0.284 |
| 7108 | 0.47 + 0.06 | 0.0002042 | 0.284 |
| 7093 | 0.44 + 0.06 | 0.0002070 | 0.266 |
| 7070 | 0.48 + 0.06 | 0.0002032 | 0.292 |
| 17115 | 0.77 + 0.10 | 0.0001698 | 0.234 |
| 17122 | 0.77 + 0.10 | 0.0001698 | 0.234 |
| 17075 | 0.74 + 0.10 | 0.0001732 | 0.221 |
| 17080 | 0.78 + 0.10 | 0.0001690 | 0.238 |
| 33080 | 1.12 + 0.10 | 0.0001348 | 0.213 |
| 33070 | 1.11 + 0.10 | 0.0001362 | 0.208 |

T a b. 41.

$$\sqrt{\mu} = 0.030$$

$$a = 0.0003600$$

$$2b = 0.0001800$$

| <i>t</i> Min. | cm ³ 0.001 <i>n</i> | <i>a</i> - <i>x</i> | <i>k</i> |
|---------------|--------------------------------|---------------------|----------|
| 7438 | 3.98 + 0.90 | 0.0003112 | 0.256 |
| 7438 | 3.93 + 0.90 | 0.0003117 | 0.252 |
| 7427 | 3.96 + 0.90 | 0.0003114 | 0.254 |
| 7420 | 3.94 + 0.90 | 0.0003116 | 0.253 |
| 15755 | 6.62 + 1.00 | 0.0002838 | 0.221 |
| 15767 | 6.70 + 1.00 | 0.0002830 | 0.224 |
| 15781 | 6.75 + 1.00 | 0.0002825 | 0.226 |

Tab. 42.

$$\sqrt{\mu} = 0.030$$

$$a = 0.0002572$$

$$2b = 0.0002572$$

| t Min. | cm^3 0.001 <i>n</i> | $a - x$ | k |
|----------|------------------------------|-----------|-------|
| 21312 | 9.40 + 1.00 | 0.0001532 | 0.247 |
| 21322 | 9.26 + 1.00 | 0.0001546 | 0.242 |
| 21353 | 9.28 + 1.00 | 0.0001544 | 0.243 |
| 21305 | 9.37 + 1.00 | 0.0001535 | 0.246 |
| 21269 | 9.26 + 1.00 | 0.0001546 | 0.243 |
| 21279 | 9.34 + 1.00 | 0.0001538 | 0.246 |

Tab. 43.

$$\sqrt{\mu} = 0.030$$

$$a = 0.0001636$$

$$2b = 0.0003272$$

| t Min. | cm^3 0.001 <i>n</i> | $a - x$ | k |
|----------|------------------------------|-----------|-------|
| 7150 | 3.36 + 0.85 | 0.0001215 | 0.274 |
| 7345 | 3.59 + 0.85 | 0.0001192 | 0.284 |
| 7353 | 3.65 + 0.85 | 0.0001183 | 0.291 |
| 17412 | 7.16 + 0.95 | 0.0000825 | 0.281 |
| 17410 | 7.22 + 0.95 | 0.0000817 | 0.286 |
| 17375 | 7.31 + 0.95 | 0.0000810 | 0.289 |
| 17374 | 7.40 + 0.95 | 0.0000801 | 0.295 |
| 17425 | 7.12 + 0.95 | 0.0000829 | 0.278 |

Tab. 44.

$$\sqrt{\mu} = 0.030$$

$$a = 0.0001636$$

$$2b = 0.0003272$$

| t Min. | cm^3 0.001 <i>n</i> | $a - x$ | k |
|----------|------------------------------|-----------|-------|
| 28730 | 9.79 + 1.00 | 0.0000557 | 0.288 |
| 28716 | 9.66 + 1.00 | 0.0000570 | 0.281 |
| 28704 | 9.83 + 1.00 | 0.0000553 | 0.291 |
| 28669 | 9.47 + 1.00 | 0.0000589 | 0.271 |
| 28694 | 9.79 + 1.00 | 0.0000557 | 0.288 |
| 28726 | 9.87 + 1.00 | 0.0000549 | 0.293 |

Tab. 45.

$$\sqrt{\mu} = 0.025$$

$$a = 0.0001786$$

$$2b = 0.0001875$$

| t Min. | cm^3 0.001 <i>n</i> | $a - x$ | k |
|----------|------------------------------|-----------|-------|
| 10041 | 2.42 + 0.80 | 0.0001464 | 0.227 |
| 10043 | 2.61 + 0.80 | 0.0001445 | 0.248 |
| 10048 | 2.70 + 0.80 | 0.0001436 | 0.257 |
| 10058 | 2.75 + 0.80 | 0.0001431 | 0.262 |
| 10057 | 2.76 + 0.80 | 0.0001430 | 0.262 |
| 10060 | 2.76 + 0.80 | 0.0001430 | 0.262 |
| 25780 | 5.10 + 1.00 | 0.0001176 | 0.211 |
| 25785 | 5.19 + 1.00 | 0.0001167 | 0.217 |
| 25787 | 5.32 + 1.00 | 0.0001154 | 0.223 |
| 25751 | 5.08 + 1.00 | 0.0001178 | 0.211 |
| 25758 | 5.17 + 1.00 | 0.0001169 | 0.217 |
| 25760 | 5.32 + 1.00 | 0.0001154 | 0.223 |
| 25778 | 5.28 + 1.00 | 0.0001158 | 0.221 |

Die Titrationskorrekturen.

Da die Titration neutraler Jodlösungen sehr niedriger Konzentration mit Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung des Stärkeindikators zu niedrigeren Resultaten führt, mussten empirische Korrekturen der Titrationswerte eingeführt werden. A. Väärismaa¹⁾ hat gefunden, dass eine derartige Korrektur nicht nur

¹⁾ A. Väärismaa, Keemia Teated 2. 118 (1935).

von der Jodionenkonzentration der Lösung, der Gesamtionenstärke und der spezifischen Wirkung der Ionen abhängt, sondern auch eine Funktion der Titrationszeit ist und dass bei Lösungen, deren $\mu \leq 0.1$ war, eine sogenannte Nachbläuung bemerkbar wurde, die nicht durch eine Oxydation des Jodids erklärt werden konnte. Die blaue Farbe des Jods erschien nach der in einer halben Minute vollzogenen Titration innerhalb der nächsten drei Minuten wieder. Nach Hinzufügen von $Na_2S_2O_3$ verschwand die Farbe und kehrte jetzt viel langsamer zurück, als in den ersten 3 Minuten. (Die Untersuchungen von Väärismaa über Nachbläuung wurden in Jodlösungen ausgeführt, die keine oxydierenden Stoffe enthielten.) So konnte praktisch nach Verlauf von 3 Minuten nach Beendigung der Titration der grösste Teil der fehlenden Jodmenge ermittelt werden. Die durch die Reaktion innerhalb dreier Minuten bei $0^{\circ}C$ ausgeschiedene Jodmenge konnte berechnet werden und wurde z. B. bei $\sqrt{\mu} = 0.08$ zu $0.06 \text{ cm}^3 0.001n Na_2S_2O_3$ gefunden. Infolgedessen wurde die Titration folgendermassen ausgeführt: Nach Hinzufügen des Eisens wurde während 30 Sek. bis zum Verschwinden der blauen Färbung titriert, nach 3 Min. die Nachbläuung. Es wurden keinerlei Vorsichtsmassregeln zur Ausschaltung des Luftsaauerstoffes getroffen. Die Korrekturen wurden wie folgt gefunden: Da von Väärismaa erwiesen war, dass die empirische Korrektur sowohl von der J' als auch J_2 Konzentration, der Gesamtionenstärke der Lösung und der spezifischen Wirkung der Kationen abhängig ist, wurden bei der Bestimmung der Korrekturgrössen die Versuchsbedingungen genau reproduziert, so dass in beiden Fällen sich die eventuellen systematischen Fehler ausgleichen mussten. Knudsen und King¹⁾ haben ähnliche Korrekturtitrationen ausgeführt. Sie verzichteten jedoch auf das Hinzufügen des Persulfats zur Lösung, bei der die Korrekturtitration ausgeführt wurde und ersetzten es auch durch kein anderes Salz eines zweiwertigen Anions. Da aber die während der Titrationszeit bei $0^{\circ}C$ ausgeschiedene Jodmenge leicht zu berechnen ist, führte ich die Korrekturtitrationen in Gegenwart des Persulfats aus. Jodid- und Persulfatlösungen wurden aus denselben Präparaten dargestellt wie die Reaktionslösungen, das Jod war sublimiert und daraus wurden gesättigte wässrige Lö-

¹⁾ O. M. Knudsen, C. W. King, loc. cit.

sungen hergestellt. In einen Jodkolben pipettierte ich zuerst das Jodid, danach das Sulfat (während der Reaktion entstanden), nachfolgend wurde das Eis hinzugefügt und zuletzt das Persulfat und die Jodlösung. Danach titrierte ich mit passend verdünnter Thiosulfatlösung das Jod und nach 3 Min. die entstandene Nachbläuung. Der Gehalt der Jodlösung wurde in ca. 0.005*n* Lösung bei Gegenwart einer konstanten Menge (2*g*) *KJ* bestimmt, danach passend verdünnt und nochmals in Gegenwart von 2*g* *KJ* der Jodgehalt bestimmt. Danach wurden die den Reaktionsgemischen entsprechenden Lösungen titriert (je 3 Titrationsen) und zum Schluss wiederum der Jodgehalt in Gegenwart von 2*g* *KJ* bestimmt, um etwaige Verdampfungsverluste der Jodlösung festzustellen. Aus der Differenz zwischen der tatsächlichen Jodmenge und der im Gemisch gefundenen wurde die entsprechende Korrektur berechnet. Da die Korrektur von 3 verschiedenen Faktoren abhängig ist — spezifische Ionenwirkung, Jodiongehalt und Jodkonzentration, versichtete ich auf die graphische Darstellung der Korrekturen. Sie sind in jeder Tabelle enthalten, dazu ist noch die aus dem Dampfdruck des Jodes berechnete Korrektur für den freien Raum der Reaktionsgefäße addiert. Es konnte festgestellt werden, dass in Gegenwart des Kaliumions die Korrektur bei gleicher Gesamtionenstärke stets höher war als beim Bariumion. Z. B. in den Tabellen 17 und 36 mit $\sqrt{\mu}$ entsprechend 0.040 und 0.041 und den entsprechenden Jodionkonzentrationen 0.0004 und 0.0005 beträgt die Korrektur beim Bariumion 6% und beim Kaliumion 24%. So ist die spezifische Ionenwirkung auf die Titrationskorrektur deutlich ausgeprägt.

Der Trijodioneeffekt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (Rgk.) zwischen Jod- und Persulfationen sinkt während des Reaktionsverlaufs. King ¹⁾ und Kiss ^{2, 3)} erklären diesen Umstand durch die Wirkung des entstehenden Trijodiones. Nach Jette und King ¹⁾ reagiert J_3' mit S_2O_8'' zweimal so langsam als mit J' . Nach Väärismaa ⁴⁾ verläuft das Sinken der Rgk. linear der Zeit. Zum Vergleich war

¹⁾ E. Jette, C. W. King, J. Am. Chem. Soc. 51, 1048 (1929)

²⁾ A. Kiss, L. Zombory, Rev. trav. chim. Pays-Bas, 46, 225 (1927).

³⁾ A. Kiss, V. Bruckner, Z. phys. Ch. 128, 71 (1927).

⁴⁾ A. Väärismaa, Magisterarbeit d. Univ. Tartuensis, 1935.

es erwünscht, die für verschiedene Reaktionszeiten bestimmte Konstante auf den Wert zur Zeit Null zu extrapolieren. Bei Väärismaa war die Reaktion maximal bis zu 25% verlaufen. Bei niedrigeren Konzentrationen liess ich aber bis über 40% reagieren, zwecks Erhöhung der zu titrierenden Jodmenge. Daher kontrollierte ich, ob die entsprechende Extrapolation auch nach längerer Reaktionsdauer auf Grund des Trijodioneffekts linear durchzuführen war und ob die von Jette und King gegebene Reaktionsgeschwindigkeit des Trijodions mit den Versuchsergebnissen bis zu solchen Reaktionszeiten (5000—20000 Min.) im Einklang waren. Zur Berechnung benutzte ich Resultate von Jette und King¹⁾ über die Reaktionsgeschwindigkeit des J_3' mit S_2O_8'' . Als Gleichgewichtskonstante der Reaktion J_2 und J' benutzte ich den Wert von Carter²⁾ 0.00150.

Wenn man die Gesamtkonzentration der Jodid- und Trijodionen in Molen pro Liter mit a und die der Persulfationen mit b , die des ausgeschiedenen Jods mit x bezeichnet, erhalten wir den folgenden Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{J'} \cdot C_{S_2O_8''} + k' \cdot C_{J_3'} \cdot C_{S_2O_8''}$$

$$J_3' \rightleftharpoons J' + J_2$$

$$K = \frac{J' \cdot J_2}{J_3'} = \frac{(a - x - C_{J_3'}) \left(\frac{x}{2} - C_{J_3'}\right)}{C_{J_3'}}$$

$$C_{J_3'} = \frac{K + a - \frac{x}{2}}{2} = \frac{(K + a - \frac{x}{2})^2}{4} = \frac{ax - x^2}{2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x - C_{J_3'}) (b - x) + k'(b - x) \cdot C_{J_3'}$$

Nach Jette und King beträgt der Wert für $\frac{k'}{k} = 0.516$. In den Berechnungen benutzte ich den Wert 0.500. Unter Einsetzung dieses Wertes sowie des Wertes für $C_{J_3'}$, erhalten wir folgenden Ausdruck

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dx}{dt} = \left[a - x - \frac{K + a - \frac{x}{2}}{2} - \frac{(K + a - \frac{x}{2})^2}{4} - \frac{ax - x^2}{2} \right] \cdot (b - x)$$

1) E. Jette, C. W. King loc. cit.

2) J. Carter, J. Am. Chem. Soc. 127, 2864 (1925).

Für eine Reihe von Konzentrationen wurde der Wert des Ausdruckes $\frac{dt}{dx}$ berechnet, einerseits den Trijodioneeffekt in Betracht ziehend und andererseits ohne denselben. Die gefundenen Werte für $(k \frac{dt}{dx})_{J_3}$ und $k \frac{dt}{dx}$ wurden als Funktionen der Grösse x graphisch eingetragen. Auf dem Wege der graphischen Integration fand ich die Abweichung zwischen der wahren Rgk. und der durch den Trijodioneeffekt verminderten Rgk. In der nachfolgenden Tabelle Nr. 46 sind diese Abweichungen in Prozenten für den Interval des Reaktionsverlaufes von 5—25% der Jodidkonzentration eingetragen. Es ergibt sich, dass die vom Trijodioneeffekt bedingte Korrektur praktisch nur von der Jodionkonzentration abhängig ist, nicht aber vom Verhältnis der Konzentrationen von Jod- und Persulfationen. Der Trijodioneeffekt überschreitet bei der höchsten berechneten Konzentration $\sqrt{\mu} = 0.187$ nicht um 3%.

Tabelle Nr. 46.
Der Trijodioneeffekt in %

| Reagiertes J' in % | 0—5 | 0—10 | 0—15 | 0—20 | 0—25 | $\sqrt{\mu}$ |
|-------------------------|-------------------|------|------|------|------|--------------|
| <i>b</i> | <i>a</i> = 0.005 | | | | | |
| 0.0025 | 0.41 | 0.82 | 1.37 | 1.98 | 2.62 | 0.112 |
| 0.0050 | 0.29 | 0.80 | 1.50 | 2.16 | 2.91 | 0.14 |
| 0.0100 | 0.38 | 0.90 | 1.48 | 2.24 | 2.86 | 0.187 |
| | <i>a</i> = 0.0025 | | | | | |
| 0.0025 | 0.48 | 0.88 | 1.27 | 1.94 | 2.42 | 0.100 |
| | <i>a</i> = 0.001 | | | | | |
| 0.0005 | 0.46 | 0.73 | 1.08 | 1.37 | 1.75 | 0.05 |
| 0.001 | 0.56 | 0.79 | 1.08 | 1.33 | 1.61 | 0.065 |
| 0.0018 | 0.43 | 0.72 | 1.03 | 1.36 | 1.73 | 0.080 |

Die Versuchsdaten weisen aber eine grössere Abweichung auf. Wenn man die Versuchsergebnisse von A. Väärismaa mit meinen Berechnungen vergleicht, so findet man, dass bei allen Konzentrationen die prozentuelle Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Zeit grösser ist als die be-

rechnete. Z. B. bei $\sqrt{\mu} = 0.074$ sind 6% des Jodids reagiert und die Rgk. dabei um 15% von dem auf den Zeitmoment Null extrapolierten Wert gesunken. Nach den Berechnungen ist bei $\sqrt{\mu} = 0.08$ bei 5% reagiertem Jodid der entsprechende Wert nur 0.4%. Meine Versuchsdaten zeigen, wie aus den Tabellen zu ersehen ist, eine ähnliche Abweichung, wobei die Rgk. umso mehr sinkt, je länger die Reaktionsdauer ist. Ein etwaiger Verlust des ausgeschiedenen Jodes ist ausgeschlossen, denn durch das Zuschmelzen der Reaktionsgefäße wurde dieses verhindert.

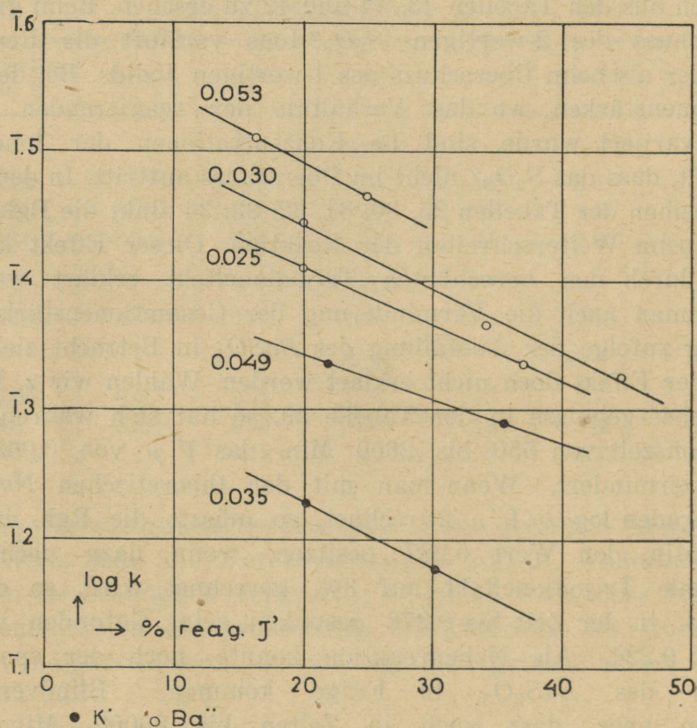
Die Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuchsreihen wurden bei höheren Konzentrationen ausgeführt. Dabei sollte festgestellt werden, ob das Verhältnis der J' und S_2O_8'' Konzentrationen einen Einfluss auf die Rgk. hat. Aus den Tabellen 1—12 ersieht man, dass nur bei $\sqrt{\mu} = 0.08$ der k Wert bei einem grossen Überschuss des $K_2S_2O_8$ merklich von den anderen abweicht. Ein ähnlicher Effekt ist auch aus den Tabellen 43, 44 und 42 zu ersehen. Beim grossen Überschuss des 2-wertigen S_2O_8'' -Ions verläuft die Reaktion schneller als beim Überschuss des 1-wertigen Jodids. Bei den Gesamtionenstärken, wo das Verhältnis der reagierenden Ionen nicht variiert wurde, sind die Konzentrationen der Ionen so gewählt, dass das S_2O_8'' nicht im Überschuss auftritt. In den Versuchsreihen der Tabellen 25, 30, 31, 32, 33, 34 sinkt die Rgk. sehr stark beim Weiterschreiten der Reaktion. Dieser Effekt konnte nicht durch den berechneten Trijodioneeffekt erklärt werden. Wenn man auch die Verminderung der Gesamtionenstärke der Lösung zufolge der Ausfällung des $BaSO_4$ in Betracht zieht, so kann der Effekt doch nicht erklärt werden. Wählen wir z. B. die Versuchsergebnisse in der Tabelle 29, so hat sich während der Reaktionszeit von 550 bis 2600 Min. das $\sqrt{\mu}$ von 0.062 auf 0.054 vermindert. Wenn man mit der theoretischen Neigung der Geraden $\log k/\sqrt{\mu}$ 2 rechnet, so müsste die Rgk. in der 2600 Min. den Wert 0.287 besitzen, wenn dazu noch der maximale Trijodioneeffekt auf 3% gerechnet wird, so dürfte die Rgk. in der Zeit bis 0.278 gesunken sein. Gefunden wurde jedoch 0.224. Als Nebenreaktion konnte noch der spontane Zerfall des BaS_2O_8 in Frage kommen. Blindversuche ergaben aber, dass auch in Zeiten bis 20000 Min. bei

den entsprechend niedrigen Konzentrationen das BaS_2O_8 in Leitfähigkeitswasser nicht merklich zerfallen war. Das Sinken der Rgk. besonders bei längeren Versuchszeiten konnte durch das Verdampfen des Jods aus den Reaktionsgefäßen verursacht sein. Um das nachzuprüfen, wurden weitere Versuchsreihen in zugeschmolzenen Erlenmeyerkolben ausgeführt, z. B. Tab. 37, 38. In diesem Falle sank die Rgk. viel weniger (5—10%), jedoch immer noch mehr, als nach dem berechneten Trijodioneneffekt vorauszusehen war. Es war somit erwiesen, dass bei längerer Versuchsdauer das Jod aus den Jodkolben entweicht.

Wenn man die Änderung der Rgk. während desselben prozentuellen Reaktionsablaufs betrachtet, so sieht man, dass die Geraden nahezu parrallel verlaufen, sowohl für verschiedene $\sqrt{\mu}$ Werte, als auch bei beiden Ionen (Fig. 1). Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden bei den niedrigen Konzentrationen

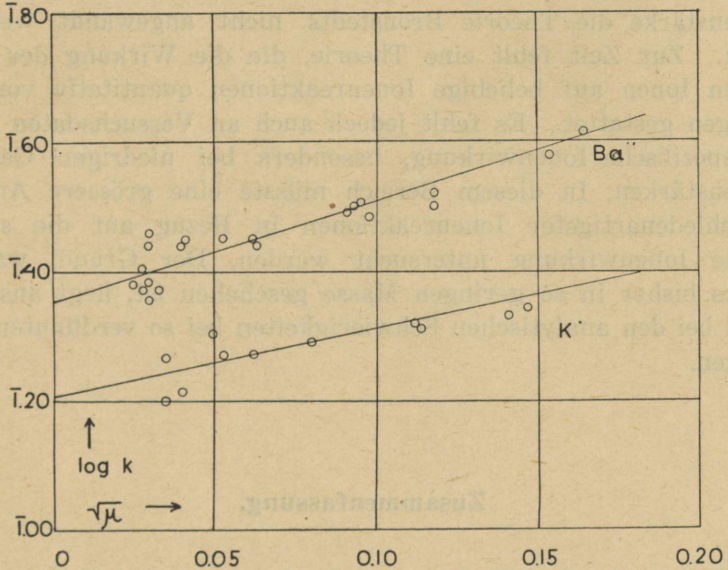
Fig. 1



die Titrationszeiten möglichst derart gewählt, dass das Jodid annähernd 20%, 30% oder 40% reagiert war.

Bei den einzelnen Versuchsreihen wurde der Mittelwert der Rgk. berechnet und als Funktion von $\sqrt{\mu}$ graphisch dargestellt (Fig. 2). Beim Extrapolieren der so erhaltenen Geraden fand

Fig. 2



ich für k_0 in Gegenwart des K' 0.16 und in Gegenwart des Ba'' 0.23. Die Geraden verlaufen nahezu parallel. Dieser Umstand spiegelt sich auch im Verhältnis der mittleren Rgk. bei denselben Gesamtionenstärken.

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|---------------------|---------------------|
| $\sqrt{\mu}$ | 0.052 | 0.062 | 0.118 | 0.115 ¹⁾ | 0.163 ¹⁾ |
| $k_{Ba''}/k_{K'}$ | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.5 |

In den einzelnen Versuchsreihen überschreitet die Abweichung vom Mittelwert nicht $\pm 10\%$. Der Titrierfehler zusätzlich des Korrekturfehlers dürfte auch bei den niedrigsten Konzentrationen diesen Betrag nicht überschreiten. Wenn man

1) Resultate aus der Arbeit von A. Väärismaa loc. cit.

bei beiden Kationen mit einem Versuchsfehler von 10% rechnet, so bleibt die spezifische Wirkung der einzelnen Ionen dennoch erhalten. Hierbei muss noch betont werden, dass bei den Titrationskorrekturen diejenigen des K' bedeutend höher waren als beim Ba'' , ein Umstand, der die k Werte einander näherte.

Es ergibt sich aus den Versuchsergebnissen, dass die spezifische Ionenwirkung bei der untersuchten Reaktion noch bei $\sqrt{\mu} = 0.03$ auftritt. Das heisst also, dass bei dieser Gesamtionenstärke die Theorie Brönstedts nicht angewandt werden kann. Zur Zeit fehlt eine Theorie, die die Wirkung der einzelnen Ionen auf beliebige Ionenreaktionen quantitativ vorauszusagen gestattet. Es fehlt jedoch auch an Versuchsdaten über die spezifische Ionenwirkung, besonders bei niedrigen Gesamtionenstärken. In diesem Bereich müsste eine grössere Anzahl verschiedenartigster Ionenreaktionen in Bezug auf die spezifische Ionenwirkung untersucht werden. Der Grund, warum dieses bisher in so geringen Masse geschehen ist, liegt anscheinend bei den analytischen Schwierigkeiten bei so verdünnten Lösungen.

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss der Kationen K' und Ba'' auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen J' und S_2O_8'' untersucht in einem Bereich der Gesamtionenstärke, das zwischen μ 0.02—0.000625 liegt. Die Kalium- und Bariumsalze wurden nicht als Neutralsalze hinzugefügt, sondern die Reaktion verlief zwischen den Jodiden und Persulfaten der entsprechenden Kationen. Es wurde festgestellt, dass in dem untersuchten Bereich der Gesamtionenstärke der spezifische Kationeneinfluss erhalten bleibt. Dabei war bei gleicher Gesamtionenstärke das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Gegenwart des Ba'' und K' im Mittel gleich 1.5. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigte einen deutlichen Gang mit der Zeit. Es wurde die durch die Trijodionenwirkung bedingte Korrektur berechnet und festgestellt, dass der Gang nicht allein durch die Trijodionenwirkung erklärt werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule zu Reval ausgeführt. Dem Direktor des Laboratoriums, Prof. Dr. A. Parts spreche ich für sein Entgegenkommen bei der Ausführung der Arbeit und wertvolle Diskussionen meinen aufrichtigsten Dank aus.

