

## ZUR KINETIK DER REAKTION ZWISCHEN HALOGENSAUERSTOFFSÄURE UND HALOGENWASSERSTOFFSÄURE.

Von J. HIRADE.

Eingegangen am 17. Dezember, 1934. Ausgegeben am 28. März, 1935.

**Einleitung.** Unter allen möglichen Reaktionen zwischen Halogensauerstoffsäuren vom Typus  $\text{HXO}_3$  und Halogenwasserstoffsäuren vom Typus  $\text{HY}$  finden sich gegenwärtig noch fünf Reaktionsarten vor, welche kinetisch entweder bisher noch nicht studiert sind oder im Lichte der Veränderlichkeit der Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen einer experimentellen Revision bedürfen. Es sind nämlich die Reaktionen zwischen Bromsäure und Salzsäure, Chlorsäure und Bromwasserstoffsäure, Jodsäure und Salzsäure und Chlorsäure und Salzsäure. In der vorliegenden Arbeit beschäftige ich mich mit den kinetischen Untersuchungen über die eben genannten Reaktionen, um den Mechanismus jedes studierten chemischen Vorganges klarzulegen und somit eine Übersicht betreffend die Kinetik der sämtlichen Reaktionsarten erhalten zu können.

Es ist seit Brönsted<sup>(1)</sup> eine schon allgemein anerkannte Folgerung, dass in einer konzentrierten, indifferenten Salzlösung als Lösungsmittel die Aktivitätskoeffizienten der anwesenden Ionen überhaupt unverändert bleiben und hier das alte Konzentrationsmassenwirkungsgesetz seine Gültigkeit besitzt. Mein Versuchsprinzip besteht nun darin, die kinetischen Messungen in diesem Spezialfall Brönsteds auszuführen. Verändert man nämlich in einem bestimmten Elektrolytüberschuss, der die Konstanz der Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Ionen bedingen soll, die von vornherein zweckmässigerweise klein gewählte Konzentration einer der reagierenden Ionenarten wie  $c_1$  und  $c_2$  und misst man die zugehörigen Werte der Anfangsgeschwindigkeiten  $h_1$  und  $h_2$ , so wäre dafür die klassische van't

(1) Brönsted, *Z. physik. Chem.*, **102** (1922), 169; Brönsted u. Pedersen, *Z. physik. Chem.*, **103** (1923), 307.

Hoffsche Formel vollkommen gültig und daher würde sich die gesuchte Reaktionsordnung ( $n$ ) in bezug auf diese Ionenart sogleich wie folgt berechnen:

$$n = \frac{\log h_1 - \log h_2}{\log c_1 - \log c_2}.$$

Die Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Reaktionen hat sich aber als leicht zugänglich erwiesen, indem einerseits unter geeigneten Bedingungen die Reaktionsfortschreitung meist auf eine bequem messbare Stärke reguliert werden konnte und anderseits die Reaktionsprodukte stets diejenigen Halogene oder Halogenderivate waren, die sich durch Abführen leicht vom Reaktionsgemisch abtrennen liessen. Es wurde nunmehr sehr zweckmässig gefunden, die Luftpumpleitungsmethode von Luther und Mac Dougall<sup>(2)</sup> auch hier anzuwenden, damit die dabei fortgeföhrten leichtflüchtigen Reaktionsprodukte in eine geeignete Ablauflösung abgeleitet und dort jodometrisch bestimmt werden könnten. Zugleich erwies es sich im allgemeinen auch möglich, durch die fortwährende Beseitigung der Reaktionsprodukte die fast stets vorhandene Reversibilität der Reaktion praktisch vollständig zu unterdrücken.

Die Versuchsapparatur wurde im grossen und ganzen nach Luther und Mac Dougall konstruiert und sei in Fig. 1 schematisch dargestellt.

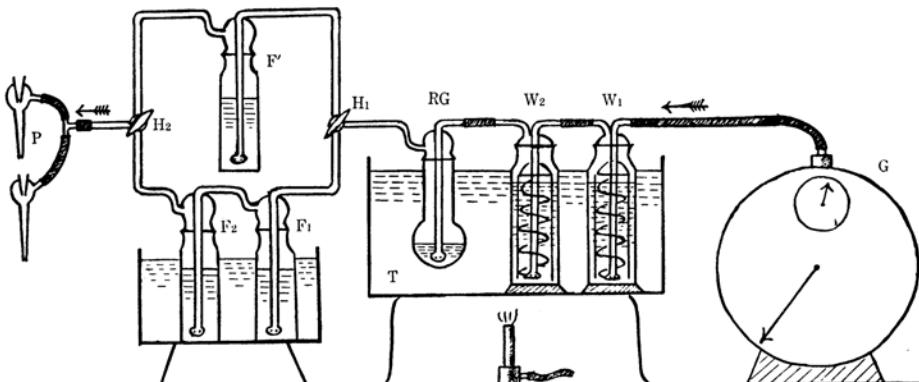


Fig. 1.

Sobald das Reaktionsgemisch im Reaktionsgefäß (RG) das Temperaturgleichgewicht erreicht hat, durchleitet man die event. vorher erwärme Luft zuerst durch zwei Waschflaschen ( $W_1$  und  $W_2$ ), wodurch jene in genügendem Grade befeuchtet und erwärmt wird, und dann durch das Reaktionsgemisch. Während der ersten mehreren Minuten geschieht die

(2) Luther u. Mac Dougall, *Z. physik. Chem.*, **62** (1908), 199.

Durchlüftung, unter Vermeidung der KJ-Vorlagen ( $F_1$  und  $F_2$ ), durch die Thiosulfatvorlage ( $F'$ ), um die vorher stagnierten Reaktionsprodukte solange auszutreiben, bis im Reaktionsgemisch ein pseudostationärer Zustand erreicht wird. Als dann schaltet man den Luftstrom mittels der Dreieghähne ( $H_1$  und  $H_2$ ) in die KJ-Vorlagen um und die abgeführten Gase werden dort abgefangen. Die durchgeleitete Luft beträgt gewöhnlich 3 bis 5 Liter pro Minute. Nach einer bestimmten Zeit (gewöhnlich 5 bis 20 Minuten) werden die beiden Ablösungen zusammen mit einer N/50 Thiosulfatlösung titriert. In  $F_2$  ist von vornherein eine bestimmte kleine Menge Thiosulfat vorhanden, welches dazu genügt, das Abfangen der Reaktionsprodukte zu vervollständigen. Schliesslich erwies sich die Volumänderung des Reaktionsgemisches infolge der Abdunstung oder der Kondensation der Wasserdämpfe bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  als ganz unbedeutend, und nur bei höheren Temperaturen (bei der Reaktion zwischen Jodsäure und Salzsäure z. B.) erschien eine besondere Rücksicht auf derartigen Einfluss nötig.

In den folgenden Abschnitten sollen die kinetischen Versuchsresultate über die mehreren von mir studierten Reaktionen kurz zusammengefasst erwähnt werden.

**I. Die Reaktion zwischen Bromsäure und Salzsäure.** Die kinetischen Untersuchungen bezüglich der  $\text{HBrO}_3\text{-HCl}$ -Reaktion wurden nach dem Brönstedschen Prinzip in 1 molarer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung ausgeführt. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Versuchsresultate zusammengestellt (Temp.  $30^\circ\text{C}.$ ,

Tabelle 1.  
Ordnung in bezug auf  $\text{BrO}_3'$ .

( $\text{NaNO}_3$ )	( $\text{HCl}$ )	( $\text{KBrO}_3$ )	$h$	$n$
1.00	0.144	0.04	0.280	
1.00	0.144	0.02	0.140	1
1.00	0.144	0.01	0.070	

Tabelle 2.  
Ordnung in bezug auf  $\text{Cl}'$ .

( $\text{NaNO}_3$ )	( $\text{KBrO}_3$ )	( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	( $\text{KCl}$ )	$h$	$n$
1.00	0.04	0.144	0.2	0.968	
1.00	0.04	0.144	0.1	0.246	2
1.00	0.04	0.144	0.05	0.062	

Tabelle 3. Ordnung in bezug auf  $\text{H}'$ .

( $\text{NaNO}_3$ )	( $\text{KBrO}_3$ )	( $\text{KCl}$ )	( $\text{HNO}_3$ )	$h$	$n$
1.00	0.04	0.200	0.160	0.696	
1.00	0.04	0.200	0.080	0.174	2
1.00	0.04	0.200	0.040	0.044	
1.00	0.04	0.500	0.040	0.275	
1.00	0.04	0.500	0.020	0.071	2

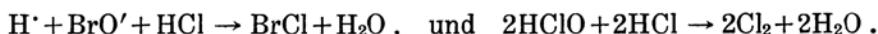
Tot. Vol. 50 c.c.). Die Klammernausdrücke, ( $\text{KBrO}_3$ ) z. B., beziehen sich immer auf analytische Konzentration in Mol pro Liter. Die Anfangsgeschwindigkeit  $h$  wird mit der minutlichen Jodausscheidung (d. h. Anzahl c c. der N/50 Thiosulfatlösung) in den KJ-Vorlagen bezeichnet.  $n$  bedeutet die berechnete Reaktionsordnung.

Aus den vorliegenden Tabellen ist die Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$  bzw.  $\text{H}'$  in ganz exakter Weise als 1,2 bzw. 2 festzustellen. Wir sehen, dass die Brönstedsche Theorie auch hier mit den Tatsachen schön übereinstimmt.

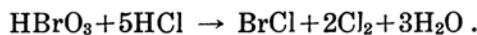
Für den primären, geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang können wir daher schreiben :



Darauf folgen die praktisch momentan verlaufenden Reaktionen nach den Gleichungen :



Die Bruttogleichung lautet also :



Die kinetische Gleichung ergibt sich wie folgt :

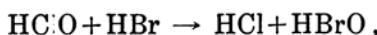
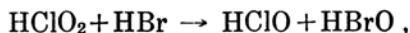
$$-\frac{d(\text{BrO}_3')}{dt} = kF(\text{BrO}_3')(Cl')^2(\text{H}')^2 ,$$

wo  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $F$  den kinetischen Aktivitätsfaktor bedeutet und  $kF$  sich aus den vorigen Tabellen gleich 1.1 bei 30°C. berechnet.

**II. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Bromwasserstoffsäure.** Aus Tabelle 4 bis 6 ist leicht ersichtlich, dass sich die Reaktionsordnung auch hier ganz einfach und exakt ermitteln lässt.

Die primäre Reaktion verläuft also nach der Gleichung :

$\text{ClO}_3' + \text{Br}' + 2\text{H}' (= \text{HClO}_3 + \text{HBr}) \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HBrO}$  langsam und messbar, worauf die sekundären Reaktionen nach :



und  $3\text{HBrO} + 3\text{HBr} \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  praktisch momentan erfolgen.

Die kinetische Gleichung lautet :

$$-\frac{d(\text{ClO}_3')}{dt} = kF (\text{ClO}_3')(\text{Br}')(\text{H}^*)^2,$$

wo  $kF = 6 \times 10^{-4}$  bei 40°C. ist.

**Anhang.** Kinetische Untersuchungen über eine eigentümliche, in Gegenwart von Schwefelsäure resp. von Phosphorsäure auftretende Nebenreaktion. Während sich, wie oben gezeigt, in salpetersauren Lösungen die Ordnung der  $\text{HClO}_3\text{-HBr}$ -Reaktion in ganz einfacher Weise feststellen liess, wurde dagegen in schwefelsauren und auch in phosphorsauren Medien gefunden, dass neben der Hauptreaktion eine eigentümliche, ebenfalls aber  $\text{Br}_2$  liefernde Nebenreaktion simultan fortschreitet. Es wies zunächst nämlich in den beiden letzteren Medien der Einfluss der Bromidkonzentration auf die  $\text{Br}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit, anstatt einer streng linearen Beziehung wie beim Chlorateinfluss, ein einander ganz ähnliches, ausgeprägt anomales Verhalten auf, wie es beispielsweise in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Wie daraus ersichtlich, verlaufen die  $(\text{KBr})\text{-}h$ -Kurven zwar im Bereich der Bromidkonzentrationen über etwa 0.0125 Mol streng linear, von 0.006 Mol herab müssten sie aber mit starker Krümmung dem Anfangspunkt zulaufen, da bei  $(\text{KBr}) = 0$  stets auch  $h$  praktisch gleich null erwiesen ist. Ein derartiger Zusammenhang zwischen  $h$  und  $(\text{Br}')$  konnte auch in andern Fällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Zusätzen vielfach beobachtet werden, so dass es mir zweckmäßig erschien, an jeder  $(\text{KBr})\text{-}h$ -Kurve den geradlinig auf  $(\text{Br}') = 0$  extrapolierten  $h$ -Wert  $h_0$  zu benennen und die quantitativen Eigenschaften des letzteren etwas eingehend zu untersuchen, weil dabei zu vermuten war, dass  $h_0$  die Geschwindigkeit einer noch unbekannten Nebenreaktion darstellte.

Tabelle 4. Temp. 40°C.  
Ordnung in bezug auf  $\text{ClO}_3'$ .

$(\text{KBr})$	$(\text{HNO}_3)$	$(\text{KClO}_3)$	$h$	$n$
0.800	0.796	0.100	0.498	
0.800	0.796	0.050	0.249	1
0.800	0.796	0.025	0.125	

Tabelle 5. Temp. 50°C.  
Ordnung in bezug auf  $\text{Br}'$ .

$(\text{KClO}_3)$	$(\text{HNO}_3)$	$(\text{KBr})$	$h$	$n$
0.90	0.20	0.20	0.181	
0.90	0.20	0.10	0.089	1
0.90	0.20	0.05	0.044	

Tabelle 6. Temp. 50°C.  
Ordnung in bezug auf  $\text{H}^+$ .

$(\text{KClO}_3)$	$(\text{KBr})$	$(\text{HNO}_3)$	$h$	$n$
0.30	1.00	0.20	0.310	
0.30	1.00	0.10	0.080	2
0.30	1.00	0.05	0.020	

Nota. (i) Bei derartigen Kombinationen der Konzentrationen der Reaktanten und bei derartiger Trägheit der Reaktion scheint der Zusatz eines indifferenten Neutralsalzes so gut wie überflüssig, da es aus dem Gesichtspunkte der Ionenaktivitäten gleichgültig ist, ob die im konstanten Überschuss, sich befindlichen starken Elektrolyten an den chemischen Umsetzungen beteiligt sind oder nicht. (ii) Die Reversibilität ist hier als ganz unbedeutend erwiesen.

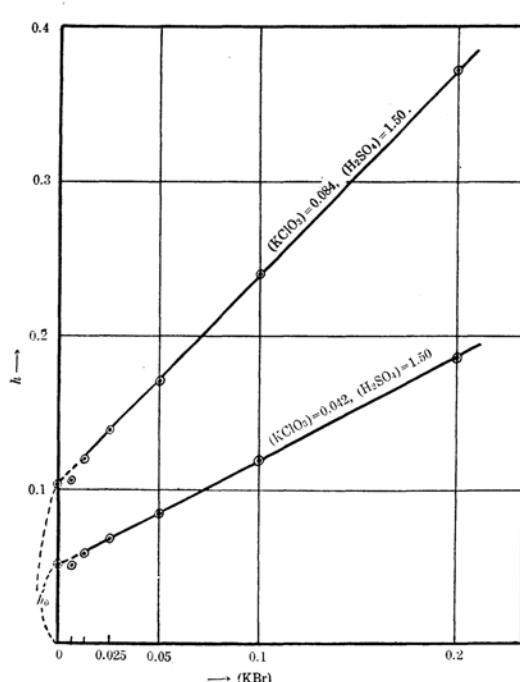


Fig. 2. Temp. 30°.

Säurearten unter variierten Bromidkonzentrationen gemessen.

Tabelle 7. Temp. 30°C.

Geschwindigkeit der  $HBrO_3$ -  
HCl-Reaktion.

$(KBrO_3)$	$(KCl)$	$(H\cdot)$	$h$
0.012	0.06	$(HNO_3) = 0.5000$	0.199
0.012	0.06	$(H_2SO_4) = 0.4570$	0.199

Tabelle 8. Temp. 40°C.

$(Br')$	$h$ bei $(KClO_3) = 0.320$ , $(HNO_3) = 0.5000$	$h$ bei $(KClO_3) = 0.320$ , $(H_2SO_4) = 0.4570$	Differenz
0.2	0.145	0.178	0.033
0.1	0.073	0.103	0.030
0.05	0.0365	0.067	0.030
		$h_0 = 0.030$	

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, erwies sich bei praktisch ungeänderter kinetischer Aktivität der Reaktanten die Geschwindigkeit in schwefelsauren Medien um einen konstanten und zwar derjenigen der vermutlichen Nebenreaktion  $h_0$  exakt gleichen Betrag grösser als die in salpetersauren.

In phosphorsauren Medien machten sich ebenfalls ganz analoge Verhältnisse bemerkbar.

Um nun wirklich zu zeigen, dass die in schwefelsauren Medien z.B. gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wirklich der Geschwindigkeitssumme der vorher untersuchten  $HClO_3$ -HBr- und unserer fraglichen Nebenreaktion entspricht, wurde zuerst zweckmässigerweise an der schon studierten  $HBrO_3$ -HCl-Reaktion, welche einen ähnlichen Reaktionstyp besitzt, festgestellt, dass 0.5000 morale Salpetersäure einerseits und 0.4570 molare Schwefelsäure anderseits einander gleiche kinetische Aktivität besitzen, wie in Tabelle 7 angegeben wird.

Es wurde alsdann in dem hier behandelten Fall die Reaktions- bzw. Brombildungsgeschwindigkeit für die beiden

Ferner konnte das Jodid, so gut wie das Bromid, die fragliche Nebenreaktion herbeiführen; und die Tatsache, dass in diesen beiden Fällen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Werte von  $h_0$  miteinander praktisch übereinstimmten, machte es höchstwahrscheinlich, dass es sich hier um ein und dieselbe Reaktion handelt.

Die Temperaturabhängigkeit von  $h_0$  in schwefelsauren Medien erwies sich übrigens gleich 3.0 für  $\Delta t = 10^\circ$ .

Es muss auch hinzugefügt werden, dass ähnliche Untersuchungen aufs Auftreten von  $h_0$  weiterhin in wässrigen Lösungen verschiedener ein- bis mehrbasischer organischer Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Weinsäure) ausgeführt wurden, jedoch stets mit negativem Resultate.

Handelt es sich nunmehr um den Einfluss der Konzentrationen der verschiedenen Reaktionskomponenten auf  $h_0$  und  $h_0'$ , so konnten in schwefelsauren so gut wie auch in phosphorsauren Medien folgende Tatsachengruppen konstatiert werden.

1. Die Reaktionsfortschreitung hat zwar das Vorhandensein von  $\text{Br}'$  notwendig, bleibt aber über gewisse kleine  $\text{Br}'$ -Konzentrationen von denselben unbeeinflusst (s. Fig. 2).

2. Wie auch  $h$ , ist  $h_0$  bzw.  $h_0'$  an sich ebenfalls der Chloratkonzentration bzw.—aktivität proportional. Dies hat natürlich zur Folge gehabt, dass in solchen Medien die Chloratordnung der Hauptreaktion, wenn auch scheinbar, einfach gleich 1 ermittelt werden konnte (s. Fig. 2).

3. Der Effekt der Schwefelsäure- bzw. Phosphorsäurekonzentration auf  $h_0$  bzw.  $h_0'$  erwies sich als stark vorhanden und desto stärker, je höher die Säurekonzentration. Es wurde daher zweckmäßig gefunden, auf den Einfluss von  $\text{H}'$  einerseits und auf denjenigen von Sulfation bzw. von Phosphorsäuremolekül getrennt zu untersuchen. Die Resultate sind in Tabelle 9 und 10 zusammengestellt. Berechnet man hieraus die Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{H}'$  und event. auch auf Sulfat bzw. (elektrisch neutrale) Phosphorsäure, indem man in Rechnung trägt, dass die Hauptreaktion ( $= h - h_0$  bzw.  $h - h_0'$ ), wie schon bewiesen, in bezug auf  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{Br}'$  bzw.  $\text{H}'$  erster, erster bzw. zweiter Ordnung ist, so ergeben sich sowohl die Sulfat- als auch die Phosphorsäureordnung praktisch gleich 1, während die  $\text{H}'$ -Ordnung in schwefelsauren Medien beinahe gleich 1.8, in phosphorsauren 1.9 gefunden wurde (Tabelle 9 und 10).

Auf Grund der oben erwähnten Resultate können wir für die Geschwindigkeit der Nebenreaktion in schwefelsauren Medien

$$h_0 = k_0 F_0 (\text{ClO}_3') (\text{Br}')^\circ (\text{SO}_4'') (\text{H}')^{1.8},$$

und für diejenige in phosphorsauren Medien

$$h_0' = k_0' F_0' (\text{C}_\text{O}_3') (\text{Br}')^\circ (\text{H}_3\text{PO}_4) (\text{H}^\cdot)^{1.9}$$

schreiben, wo  $k_0$ ,  $k_0'$  die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten und  $F_0$ ,  $F_0'$  die zugehörigen kinetischen Aktivitätsfaktoren bedeuten. Aus Tab. 9 und 10 berechnen sich bei  $40^\circ$   $k_0 F_0 = 3.7 \times 10^{-5}$  und  $k_0' F_0' = 2.2 \times 10^{-5}$ .

Tabelle 9.  $40^\circ\text{C}$ . Versuche in schwefelsauren Medien.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(KClO <sub>3</sub> )	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(HNO <sub>3</sub> )	1.01	1.01	1.01	0.711	0.711	0.711	0.356	0.356	0.356
(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0	0.106	0.212	0	0.101	0.202	0	0.101	0.202
$h$ bei (KBr) = 0.2	1.18	1.00	0.820	0.488	0.380	0.294	0.0970	0.0596	0.0349
$h - h_0$ „		0.95	0.740		0.362	0.264		0.0563	0.0307
$h$ bei (KBr) = 0.1	0.610	0.534	0.456	0.248	0.205	0.162	0.0493	0.0317	0.0198
$h - h_0$ „		0.484	0.376		0.187	0.132		0.0284	0.0156
$h$ bei (KBr) = 0.05	0.310	0.292	0.268	0.126	0.1115	0.096	0.0247	0.0175	0.0120
$h - h_0$ „		0.242	0.188		0.0935	0.066		0.0142	0.0078
$h_0$	(0.010)	0.050	0.080	(0.003)	0.018	0.030	(0.0001)	0.0033	0.0042

Nota. Durch Sulfatzsätze vermindert sich in toto die Reaktionsgeschwindigkeit, da sie durch die Herabsetzung der H<sup>·</sup>-Aktivität stärker beeinflusst wird als durch die simultane Beteiligung der Nebenreaktion im entgegengesetzten Sinne.

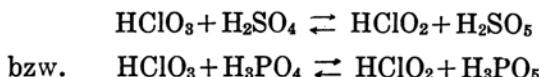
Tabelle 10.  $40^\circ\text{C}$ . Versuche in phosphorsauren Medien.

Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
(KClO <sub>3</sub> )	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(HNO <sub>3</sub> )	0.721	0.721	0.721	0.505	0.505	0.505	0.253	0.253	0.253
(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0	0.45	0.90	0	0.45	0.90	0	0.45	0.90
$h$ bei (KBr) = 0.2	0.505	0.706	1.013	0.214	0.312	0.468	0.0465	0.0808	0.145
$h - h_0'$ „		0.676	0.933		0.298	0.431		0.0763	0.134
$h$ bei (KBr) = 0.1	0.259	0.372	0.550	0.108	0.162	0.253	0.0236	0.0427	0.0784
$h - h_0'$ „		0.342	0.470		0.148	0.216		0.0382	0.0672
$h$ bei (KBr) = 0.05	0.130	0.201	0.315	0.054	0.088	0.145	0.0118	0.0236	0.0448
$h - h_0'$ „		0.171	0.235		0.074	0.108		0.0191	0.0336
$h_0'$	(0.001)	0.030	0.080	(0.000)	0.014	0.037	(0.0000)	0.0045	0.0112

Nota. Der Effekt der Phosphorsäure auf die Reaktionsfortschreitung besteht hier aus drei gleichsinnig befördernd wirkenden Faktoren, d. h. (i) Mediumwirkung der elektrisch neutralen Phosphorsäure, (ii) Beteiligung der fraglichen Nebenreaktion und (iii) Konzentrationserhöhung der H<sup>·</sup>-Ionen.

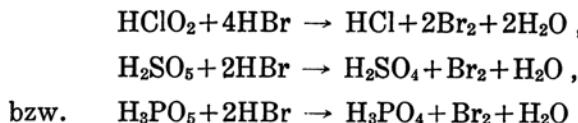
Handelt es sich schliesslich um Natur und Wesen solcher Nebenreaktionen, so ist man nach Ausschliessung mancher anderer Möglichkeiten zur folgenden wahrscheinlichsten Annahme geführt worden, welche meines Erachtens die beobachteten Tatsachen besser als irgendeine andere zu erklären vermag, obwohl kein direkter experimenteller Beweis für sie zu erbringen wäre.<sup>(3)</sup>

Es liegen nämlich in Gegenwart von Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure die Oxydations-Reduktionsgleichgewichte nach den Formeln :



zugrunde, wo  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (Sulfomonopersäure) bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_5$  (Permonophosphorsäure) bekanntlich die höhere Oxydationsstufe der Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure darstellt.

Diese reversiblen Gleichgewichte stellen sich, thermodynamisch den relativen Affinitäten der  $\text{HClO}_3$ - $\text{HClO}_2$ - und der  $\text{H}_2\text{SO}_5$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - (bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_5$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -) Systeme entsprechend, stark zugunsten der Reaktanten, d. h. der linken Seite der Reaktionsformeln ein,<sup>(4)</sup> auf Zusatz von Bromid (oder Jodid) aber, das mit den ganz spurweise vorhandenen Produktanten nach den Formeln :



relativ sehr rasch zu Brom (oder Jod) reagieren, würde es gestört und mit einer praktisch konstanten Geschwindigkeit ( $h_0$  bzw.  $h_0'$ !) fortwährend zugunsten der Produktanten verschoben. Die Bruttogleichung wäre somit dieselbe :



(3) So konnte etwa das Vorhandensein irgendeiner Chlorat reduzierender Verunreinigung in den verwendeten Schwefel- bzw. Phosphorsäurepräparaten zunächst sicher ausgeschlossen werden. Auf die Möglichkeit der Anwesenheit des Gleichgewichts etwa nach der Formel :



wurde auch Verzicht geleistet, vor allem im Lichte der schon beobachteten Tatsache, dass in salpetersauren Medien mit genügender  $\text{H}^+$ -Aktivität solch eine Nebenreaktion in keinem messbaren Grade fortschreitet.

(4) Bei gleichzeitiger Abwesenheit von  $\text{Br}'$  (oder  $\text{J}'$ ) wird aus solchen Gemischen erst nach langer Zeit spurweise Chlordioxyd entwickelt, was mit meiner Annahme im Einklang steht (sekundäre Bildung von  $\text{ClO}_2$  aus  $\text{HClO}_2$ , siehe Abschnitt V.)

Tabelle 11.  
Ordnung in bezug auf  $\text{JO}_3'$ . 30°C.

( $\text{KNO}_3$ )	( $\text{KBr}$ )	( $\text{HCl}$ )	( $\text{KJO}_3$ )	$h$	$n$
0.5	0.1	0.048	0.02	0.363	0.94
0.5	0.1	0.048	0.01	0.190	0.96
0.5	0.1	0.048	0.005	0.098	

Tabelle 12.  
Ordnung in bezug auf  $\text{Br}'$ . 30°C.

( $\text{KNO}_3$ )	( $\text{KJO}_3$ )	( $\text{HCl}$ )	( $\text{KBr}$ )	$h$	$n$
0.5	0.01	0.096	0.05	0.325	1.93
0.5	0.01	0.096	0.025	0.085	
0.5	0.01	0.048	0.1	0.190	1.99
0.5	0.01	0.048	0.05	0.048	

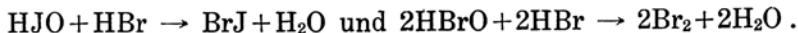
Tabelle 13.  
Ordnung in bezug auf  $\text{H}'$ . 30°C.

( $\text{KNO}_3$ )	( $\text{KJO}_3$ )	( $\text{KBr}$ )	( $\text{HCl}$ ) <sup>(5)</sup>	$h$	$n$
0.5	0.01	0.05	0.096	0.325	2.76
0.5	0.01	0.05	0.048	0.048	
( $\text{KNO}_3$ )	( $\text{KJO}_3$ )	( $\text{KBr}$ )	( $\text{HNO}_3$ ) <sup>(5)</sup>	$h$	$n$
0.5	0.01	0.1	0.048	0.188	2.80
0.5	0.01	0.1	0.024	0.027	

bestimmende Vorgang lautet nämlich :



Darauf folgen praktisch momentan :



Die Bruttogleichung lautet daher wie folgt :



(5) Da bei gleicher  $\text{H}'$ -Aktivität sowohl Salzsäure wie auch Salpetersäure gleichen  $h$ -Wert zeigten, so ist etwa die katalytische Beschleunigung durch  $\text{Cl}'$  gänzlich auszuschliessen.

wie bei der schon studierten Hauptreaktion, jedoch mit dem charakteristischen Unterschied, dass hier einerseits die scheinbar indifferente Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure in der Tat katalytisch befördernd einwirkt und dass anderseits das an der Reaktion mitbeteiligte Bromid (oder Jodid) die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht beeinflussen kann. Wir sehen, dass diese Annahme mit den oben gewonnenen kinetischen Resultaten im ganzen schön übereinstimmt.

**III. Die Reaktion zwischen Jodsäure und Bromwasserstoffsäure.** Die kinetischen Messresultate bezüglich der  $\text{HJO}_3$ - $\text{HBr}$ -Reaktion sind in Tabellen 11 bis 13 aufgestellt.

Nach diesen Ergebnissen ist die gefundene Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{H}'$  wegen der sichergestellten, grösseren Reversibilität der primären Reaktion nach oben auf 1, 2 und 3 abzurunden. Wir haben hier also einen sehr merkwürdigen Reaktionsverlauf der sechsten Ordnung.

Der primäre, geschwindigkeits-

Für die kinetische Gleichung ergibt sich :

$$-\frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = kF(\text{JO}_3')(Br')^2(\text{H}^\cdot)^3,$$

wo sich  $kF = 1 \times 10^3$  bei  $30^\circ\text{C}$ . berechnet.

**IV. Die Reaktion zwischen Jodsäure und Salzsäure.** Unter allen Reaktionen zwischen Halogensauerstoff- und Halogenwasserstoffsäuren findet die Reaktion zwischen Jodsäure und Salzsäure am schwierigsten statt. Damit sie merklich fortschreitet, muss sowohl die Temperatur wie auch die Konzentration der reagierenden Stoffe, insbesondere des Chlorids und der Säure, ziemlich hoch angestellt werden, wie man aus Tabellen 14 bis 18 an kinetischen Resultaten leicht entnehmen kann.

Tabelle 14.

Ordnung in bezug auf  $\text{JO}_3'$ .  $60^\circ\text{C}$ .

(HCl)	(KJO <sub>3</sub> )	<i>h</i>	<i>n</i>
1.60	0.04	0.588	0.93
1.60	0.02	0.308	0.96
1.60	0.01	0.158	

Tabelle 17.  $60^\circ\text{C}$ .

(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(KJO <sub>3</sub> )	(KCl)	<i>h</i>
2.8	0.16	0.2	0.132
2.8	0.01	0.4	0.150

Tabelle 18.

Ordnung in bezug auf  $\text{H}^\cdot$ .  $70^\circ\text{C}$ .

(KCl)	(KJO <sub>3</sub> )	(HNO <sub>3</sub> )	<i>h</i>	<i>n</i>
3.71	0.093	0.408	2.96	
3.71	0.093	0.204	0.213	3.80
4.20	0.074	0.160	0.176	
4.20	0.074	0.112	0.048	3.64

Tabelle 16.

Ordnung in bezug auf  $\text{Cl}'$ .  $55^\circ\text{C}$ .

(KJO <sub>3</sub> )	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(KCl)	<i>h</i>	<i>n</i>
0.02	4.70	0.10	0.744	
0.02	4.70	0.07	0.220	3.42

**Nota.** Bei solch höheren Temperaturen erwies sich der Einfluss der Kondensation der Wasserdämpfe im Reaktionsgemisch als nicht unbedeutend. Um ihn möglichst auszuschalten, versetzte man zweckmässigerweise das in zwei Waschflaschen enthaltene Wasser mit einer indifferenten Salzlösung geeigneter Konzentration.

Aus Tabelle 14 ist die Jodatordnung wegen der deutlich vorhandenen Reversibilität der Reaktion in üblicher Weise nach oben auf 1 abzurunden.

Wie man weiter an Tabelle 15 bis 18 sieht, erweist sich aber der Einfluss der Chlorid- und der Säurekonzentration als ganz auffallend gross. Die gefundene Ordnung ist nämlich in bezug auf  $\text{Cl}'$  3.5, in bezug auf  $\text{H}'$  3.7 im Mittel. Unter Berücksichtigung der stärkeren Reversibilität aber können sie beide wohl je auf 4 abgerundet werden. In Übereinstimmung hiermit belehrt beispielsweise die Tabelle 17, dass die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Halbierung der  $\text{Cl}'$ -Aktivität durch 2<sup>4</sup>-fache Steigerung der  $\text{JO}_3'$ -Aktivität ungefähr auszugleichen ist. Somit scheint es sehr wahrscheinlich, dass die studierte Reaktion in bezug auf  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$  und  $\text{H}'$  respektiv 1ster, 4ter und 4ter Ordnung ist: ein meines Wissens noch nie beobachteter Fall der neunten Reaktionsordnung.

Für den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus können wir daher schreiben :



und sekundär :  $\text{JO}' + 2\text{H}' + \text{Cl}' \rightarrow \text{JCl} + \text{H}_2\text{O}$  praktisch momentan.

Es wäre sehr merkwürdig, dass hier das Chlorion primär nicht wie üblich zu Hypochlorit, sondern zu Chlor oxydiert wird.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet folgendermassen :

$$-\frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = kF (\text{JO}_3') (\text{Cl}')^4 (\text{H}')^4,$$

wo  $kF = 2.3 \times 10^{-5}$  bei (HCl) = 1.60, 60°C. ist.

**V. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.** Es ist eine altbekannte Tatsache, dass bei der Wechselwirkung von Chlorsäure und Salzsäure Chlor und Chlordioxyd nebeneinander entstehen. Die kinetischen Untersuchungen dieser Reaktion wurden schon im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts an Hand mancher Autoren ausgeführt, deren Ergebnisse jedoch einander ganz widerstreitend waren, etwa wie folgt :

Bray<sup>(6)</sup> nahm für die primäre Reaktion an :  $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}.$

Sand <sup>(7)</sup>	„	$\text{ClO}_3' + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ClO}' + 2\text{HClO}.$
---------------------	---	---

Luther u.

Mac Dougall <sup>(2)</sup>	„	$2\text{ClO}_3' + 2\text{Cl}' + 4\text{H}' \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
----------------------------	---	--

(6) Bray, *J. Physic. Chem.*, **7** (1903), 92; *Z. physik. Chem.*, **54** (1906), 569, 731; *Z. anorg. Chem.*, **48** (1906), 217.

(7) Sand, *Z. physik. Chem.*, **50** (1904), 465.

Alle diese Schlussfolgerungen erweisen sich heute nicht nur im Lichte der Salzwirkungslehre nicht mehr als richtig, sondern auch vermögen sie nicht wenige beobachtete Tatsachen nur schwierig zu erklären. Ich habe mich daher mit einer experimentellen Revision derselben Reaktion beschäftigt, um den wahren Reaktionsmechanismus ans Licht bringen zu können, worüber im folgenden kurz besprochen werden soll.

1. *Jodometrische Bestimmung von Chlordioxyd neben Chlor.* Nach eigenen zahlreichen Messungen erwies sich bei reinem Chlordioxyd, das in (ca. 0.1 bis 0.2 normale) KJ-Vorlagen abgefangen und dort jodometrisch titriert wurde, das Titrationsverhältnis (= Titration total : Titration neutral) im Mittel gleich  $4.62 \pm 0.07$  anstatt 4.80 nach Brays Daten.<sup>(6)</sup> Es erfordere nun ein beliebiges Gemisch von  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  jodometrisch bei neutraler Titration  $n$ , bei nachträglicher Titration  $N$  Äquivalenten, so berechnen sich, wie leicht ersichtlich, die  $\text{ClO}_2$ - und die  $\text{Cl}_2$ -Menge (in Molen) und das Molenverhältnis  $r$  wie in folgenden Formeln :

$$\text{ClO}_2 = \frac{N}{3.92}, \quad \text{Cl}_2 = \frac{n - 0.276 N}{2},$$

$$r = \frac{\text{ClO}_2}{\text{Cl}_2} = \frac{2}{3.92 n/N - 1.08}.$$

2. *Kinetische Versuchsresultate.* Ungeachtet der etwaigen Kompliziertheit des Reaktionsmechanismus wurden zunächst nach dem schon wiederholt erwähnten Brönstedtschen Prinzip orientierende kinetische Versuche angestellt, um die Reaktionsordnung in grossen Zügen ermitteln zu können. In den Tabellen 19 bis 23 sind die gewonnenen Resultate zusammengestellt.

Aus den Tabellen erhalten wir schon überhaupt den Eindruck, als ob die Reaktionsordnung nicht ohne weiteres festzustellen wäre. Aus Tabelle 19 bis 21 jedoch, wo die Chlorentwicklung das ganze Bild beherrscht, dürfen wir wenn auch vorläufig annehmen, dass die untersuchte Reaktion in bezug auf  $\text{ClO}_3'$  erster und in bezug auf  $\text{H}^+$  zweiter Ordnung wäre.

Die Resultate in Tab. 22 und 23 verraten uns dagegen einen weit komplizierteren Sachverhalt. Aus Tab. 22 (23) nämlich ist zu entnehmen, dass die Verdoppelung der Chloridkonzentration bzw. -aktivität (Chloratkonzentration bzw. -aktivität) die minutliche Jodausscheidung  $h$  3–3.4 (2.1–2.2) fach vergrössert, dass aber das Verhältnis  $r$  relativ wenig beeinflusst (deutlich erhöht). Berechnet man nun aus Tab. 22 an  $h$  rein formal die Chloridordnung, so erweist sich diese im Mittel als 1.7. Wäre es aber berechtigt, sie nach Luther und Mac Dougall wegen der Reversibilität der Reaktion ohne weiteres auf 2 abzurunden? Sei dies einstweilen erlaubt, so würde

Tabelle 19. 40°C.

(HCl)	(KClO <sub>3</sub> )	<i>h</i> <sup>(8)</sup>	<i>n</i>
1.60	0.04	0.400	0.87
1.60	0.02	0.219	0.92
1.60	0.01	0.116	

Tabelle 20. 40°C.

(KCl)	(HCl)	(KClO <sub>3</sub> )	<i>h</i> <sup>(8)</sup>	<i>n</i>
2.80	0.40	0.096	0.168	
2.80	0.40	0.048	0.084	1.0

Tabelle 21. 45°C.

(KClO <sub>3</sub> )	(KCl)	(HNO <sub>3</sub> )	<i>h</i> <sup>(8)</sup>	<i>n</i>
0.36	3.60	0.20	0.378	
0.36	3.60	0.10	0.094	2.0
0.36	3.60	0.05	0.023	2.0

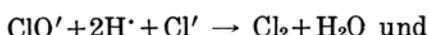
Tabelle 22. 40°C.

(KClO <sub>3</sub> )	0.2	0.2	0.2
(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.05	2.05	2.05
(KCl)	0.2	0.1	0.05
<i>h</i>	0.578	0.190	0.056
<i>r</i>	0.55	0.53	0.40
<i>n</i> in bez. auf Cl <sup>V</sup>		1.61	1.76

Tabelle 23. 40°C.

(KCl)	0.2	0.2	0.2
(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.05	2.05	2.05
(KClO <sub>3</sub> )	0.2	0.1	0.05
<i>h</i>	0.578	0.259	0.122
<i>r</i>	0.55	0.31	0.18
<i>n</i> in bez. auf ClO <sub>3</sub> <sup>V</sup>		1.16	1.09

hierfür das Sandsche Reaktionsschema gültig sein, oder d. h. es würde primär :



praktisch momentan erfolgen. Diese Hypothese kann jedoch vor allem das konstante Auftreten von Chlordioxyd nicht erklären und weiteres Verweilen darüber lohnte nichts. So sind wir nunmehr zur andern Hypothese genötigt, nach der die Chloridordnung eine erste wäre. Für den primären Vorgang könnten wir sodann schreiben :




---

(8) In diesen Fällen erwies sich die nachträgliche Jodtitration immer als ziemlich klein gegen die neutrale Titration : d.h. die Jodausscheidung war praktisch lauter dem Chlor zuzuschreiben.

Dieses Reaktionsschema schliesst die Möglichkeit der  $\text{ClO}_2$ -neben  $\text{Cl}_2$ -Bildung nicht aus, da es schon von Bray<sup>(6)</sup> bewiesen steht, dass das Zusammenbringen der beiden hypothetischen primären Reaktionsprodukte momentan Chlordioxyd und Chlor liefert. Gestatten wir uns daher auch vorläufig diese Annahme der ersten Chloridordnung, so sind wir doch gar nicht in der Lage, die oben gewonnenen kinetischen Versuchsergebnisse auf Grund der bisherigen zum Teil nur qualitativen, zum Teil mehr provisorischen Kenntnisse früherer Forscher vollständig zu erklären. Deshalb musste ich unternehmen, über das Wesen der  $\text{HClO}_2$ -Zersetzung und der  $\text{HClO}_2\text{-HClO}$ -Reaktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen etwas gründlichere experimentelle Untersuchungen auszuführen. Im folgenden sollen diesbezügliche Resultate insoweit kurz berichtet werden, als sie zur Klarlegung des Mechanismus der in Frage stehenden Reaktion unerlässlich erscheinen.

3. *Experimente über die Zersetzung der chlorigen Säure.* (a) *Zersetzungskinetik der chlorigen Säure.* Die Geschwindigkeitsmessungen der Chlordioxydbildung ( $h$ ) aus angesäuerter 0.015 molarer Chloridlösung bei 20°C. liessen, wie aus Tab. 24 ersichtlich, u. a. folgende Tatsachen konstatieren. Die Durchlüftungsmethode wurde wie üblich angewandt.

i. Das Titrationsverhältnis in KJ-Vorlagen erwies sich stets gleich 4.6 bis 4.7 und änderte sich selbst bei 2 molarer Chloridkonzentration nicht. Daraus ist zu schliessen, dass unter den angegebenen Bedingungen die Jodausscheidung praktisch lauter dem Chlordioxyd zuzuschreiben ist.

ii. Die Verdoppelung der Chlorigsäurekonzentration verdreifacht die Geschwindigkeit der  $\text{ClO}_2$ -Bildung (Nr. 1 und 2, Tabelle 24).

Tabelle 24. Temp. 20°C. Tot. Vol. 50 c.c.

Nr.	( $\text{NaNO}_3$ )	( $\text{HClO}_2$ )	( $\text{ClO}_3'$ )	( $\text{Cl}'$ )	( $\text{H}'$ )	$h$
1	1.00	0.01512	0.01538	0.000025	0.133	0.812
2	1.00	0.03024	0.03076	0.000050	0.116	2.30
3	1.00	0.01512	0.2154	0.000025	0.133	0.863
4	1.00	0.01512	0.3154	0.000025	0.283	0.897
5	1.00	0.01512	0.01538	0.000025	0.283	0.806
6	1.00	0.01512	0.01538	0.100	0.133	1.65
7	1.00	0.01512	0.01538	0.200	0.133	2.96
8	1.00	0.01512	0.01538	0.100	0.283	8.5

iii. Chloratzsätze bewirken überhaupt nur eine unbedeutende Beschleunigung der  $\text{ClO}_2$ -Bildung (Nr. 1, 3 und 4). Daraus ist zu schliessen, dass wenigstens der Hauptvorgang der  $\text{ClO}_2$ -Bildung nicht nach der

Oechslischen provisorischen Formel<sup>(9)</sup>:  $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ausdrücken wäre, da sonst die Erhöhung der Chloratkonzentration die  $\text{ClO}_2$ -Bildung in entsprechendem Masse beschleunigen müsste.

iv. Die Erhöhung der Chloridkonzentration verstärkt die Reaktion sehr bedeutend, kann dabei aber das Verhältnis  $r$  nicht in messbarem Grade beeinflussen (Nr. 1, 6 und 7).

v. Die Erhöhung der Azidität hat bei verschwindend kleinen Chloridkonzentrationen fast keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Nr. 1 und 5), während sie über ein gewisses Bereich der Chloridkonzentration hinweg ausgeprägt beschleunigend wirkt (Nr. 6 und 8).

(b) *Analysenresultate an  $\text{HClO}_2$ -Zersetzung.* Es wurde der stoffliche Umsatz bei vollständiger Zersetzung von 0.09 molarer chloriger Säure bei 40°C. bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen analytisch bestimmt. Das Reaktionsgemisch wurde nämlich während des ganzen Reaktionsverlaufs durchlüftet und die entweichenden Gase wurden in KJ-Vorlagen abgefangen. Das Reaktionsrestgemisch wurde AgCl-gravimetrisch auf Chlorid- und durch Ferrosulfatreduktion auf Chloratgehalt gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 25. 40°C. Tot. Vol. 50 c.c. ( $\text{HClO}_2$ ) = 0.0907.

Nr.	1	2	3
initial $\text{HClO}_2$	0.004536	0.004536	0.004536
„ $\text{ClO}_3'$	0.004614	0.004614	0.004614
„ $\text{Cl}'$	0.000008	0.001849	0.004926
„ $(\text{H}')$	0.214	0.214	0.723
Reaktionsdauer	2.5-3 Std.	<1.5 Std.	<10 Min.
Jodtitration (c.c. N/10 Thio.)	128.2	129.5	141.8
$\text{ClO}_2$ gebildet	0.002564	0.002590	0.002836
final $\text{ClO}_3'$	0.005713	0.005613	0.005266
„ $\text{Cl}'$	0.001176	0.002483	0.005965
$\text{ClO}_3'$ -Zunahme (gebild.)	0.001099	0.000999	0.000652
$\text{Cl}'$ -Zunahme (gebild.)	0.001168	0.001134	0.001039
$\begin{cases} \text{ClO}_2 : \text{HClO}_2 \\ \text{ClO}_3' : \text{HClO}_2 \\ \text{Cl}' : \text{HClO}_2 \end{cases}$	0.565 0.242 0.258	0.571 0.220 0.250	0.625 0.144 0.229

(Jede Stoffmenge ist in Moleinheiten ausgedrückt.)

Wie daraus ersichtlich, konnte die endgültige Bilanz der Umsätze durch folgende empirische Gleichungen ausgedrückt werden :

(9) Oechsli: *Z. Elektrochem.*, 9 (1903), 807.

Nr. 1 : init.  $(Cl') \doteq 0$ ,  $(H^{\cdot}) = 0.2$ :



Nr. 2 : init.  $(Cl') = 0.03$ ,  $(H^{\cdot}) = 0.2$ :



Nr. 3 : init.  $(Cl') = 0.1$ ,  $(H^{\cdot}) = 0.7$ :



Es entstehen also bei  $HClO_2$ -Zersetzung neben  $ClO_2$  gleichzeitig stets Chlorsäure und Salzsäure. Während die Erhöhung der Salzsäurekonzentration die  $ClO_2$ -Bildung immer etwas verstärkt, vermindert sie dagegen die  $HClO_3$ - und die  $HCl$ -Bildung und zwar jene stärker als diese.

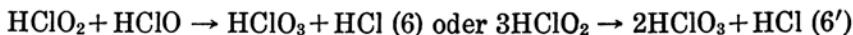
(c) *Erklärung über den Reaktionsmechanismus der  $HClO_2$ -Zersetzung.* Nach den obigen Resultaten muss man das Nebeneinanderlaufen von mindestens zwei bis drei Teilreaktionen annehmen. Aus (i) wäre zunächst zu ersehen, dass die Selbstzersetzung nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung verläuft :



Diese Reaktion wäre in zwei Stufen zu zerlegen, d. h. primär :  $2HClO_2 \rightarrow HClO_3 + HClO$  (2) langsam, geschwindigkeitsbestimmend und sekundär :  $2HClO_2 + HClO \rightarrow 2ClO_2 + HCl + H_2O$  (3) praktisch momentan. Neben diesem Selbstzersetzungsvorgang würde mit steigender  $HCl$ -Konzentration die Reaktion nach der Formel :  $HClO_2 + HCl \rightarrow 2HClO$  (4), gefolgt ebenfalls von der  $ClO_2$ -Bildung nach (3), immer mehr in den Vordergrund treten (ii u. iii). Die Bruttogleichung dafür würde also lauten :

$5HClO_2 \rightarrow 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$  (5). Ein durch  $HCl$  autokatalysierter Vorgang.

Es bleibt, wie später gezeigt wird, eine dritte Möglichkeit nach der Formel :



noch übrig. Bei der beobachteten grossen  $HClO_2$ -Konzentration aber erwies sich die relative Teilnahme dieser Nebenreaktion als nicht sehr bedeutend. Jedenfalls sehen wir aber, dass die Annahme des Simultanverlaufs von (1), (5) und (6') die Tatsachen wohl erklären kann.

Es ist weiterhin die schon gefundene Beschleunigung der  $ClO_2$ -Bildung durch Chloridzusätze hauptsächlich durch die verstärkte Teilnahme der Reaktion (5) leicht erklärlich.

Ferner wäre bemerkenswert, dass selbst bei höheren Salzsäurekonzentrationen praktisch keine Chlorbildung nach der Formel :  $HClO + HCl \rightarrow$

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (7)—eine an sich sehr rasch fortschreitende Reaktion!—beobachtet werden konnte. Es würde also die primär gebildete  $\text{HClO}$  mit der in noch grösserer Konzentration vorhandenen  $\text{HClO}_2$  weit zu schnell nach (3) zu  $\text{ClO}_2$  reagieren, als dass sie mit  $\text{HCl}$  nach (7) zu  $\text{Cl}_2$  reagieren könnte.

4. *Experimente über die Reaktion zwischen chloriger Säure und unterchloriger Säure.* (a) *Analysenresultate an konzentrierteren Lösungen.* Wie schon von Bray qualitativ gezeigt wurde, werden bei der Wechselwirkung von  $\text{HClO}_2$  und  $\text{HClO}$  im allgemeinen sehr rasch  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  entwickelt. In Tabelle 26 sind die Analysenresultate hierfür zusammengestellt.

Tabelle 26. Temp. 20°C. Tot. Vol. 50 c.c. ( $\text{H}^+$ ) = 0.48.  
Durchlüftungsmethode.

Nr.		1	2
initial	$\text{HClO}_2$	0.002268	0.001512
"	$\text{HClO}$	0.002066	0.002754
"	$\text{Cl}^-$	0.008686	0.011579
$\text{ClO}_2$ gebildet		0.002079	0.001159
$\text{Cl}_2$	"	0.000810	0.001814
$r$		2.57	0.639
final $\text{Cl}^-$		0.009153	0.010646
$\text{Cl}'$ gebildet = $\text{Cl}'$ -Zunahme + $\text{Cl}_2$		0.001277	0.000881
$\text{ClO}_3'$ gebildet		0.000155	0.000379
Nach (6) verbrauchte $\text{HClO}_2$ : $\text{HClO}_2 - \text{ClO}_2$		0.000189	0.000353
" " $\text{HClO}$ : $\text{HClO} - (\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2/2)$		0.000216	0.000360
" gebildete $\text{HCl}$ : $\text{Cl}'$ gebildet - $\text{ClO}_2/2$		0.000237	0.000301

Wie hieraus ersichtlich, bemerkt man auch hier das konstante Auftreten von Chlorat und—die Abnahme durch  $\text{Cl}_2$ -Bildung nach (7) in Rechnung getragen—auch von Chlorid. Berechnet man nun nach den Formeln:  $2\text{HClO}_2 + \text{HClO} \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (3) und  $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (7) den auf anderen Wegen als  $\text{ClO}_2$ - und  $\text{Cl}_2$ -Bildung erfolgten Umsatz der chloriger, unterchloriger Säure und Salzsäure, und vergleicht man solche Grössen miteinander und auch mit der beobachteten Chlorsäurebildung, so erweisen sich alle diese vier Zahlen einander beinahe gleich innerhalb der Versuchsfelbergrenzen. Somit ist die simultane Fortschreitung der Nebenreaktion nach dem Schema:  $\text{HClO}_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$  (6) neben der  $\text{ClO}_2$ -Bildung nach (3) bestätigt worden.

(b) *Die Reaktion zwischen  $\text{HClO}_2$  und  $\text{HClO}$  in verdünnteren Lösungen.* Ich wandte mich nunmehr auf die wichtigere Aufgabe, zu studieren, welche

chemischen Veränderungen die einander äquimolekulare  $\text{HClO}_2$  und  $\text{HClO}$  in sehr verdünnten Regionen erfahren, weil zu erwarten war, dass man hierdurch den Mechanismus der  $\text{HClO}_3\text{-HCl}$ -Reaktion klarlegen könnte. In Tabelle 27 sind Beispiele der diesbezüglichen Versuchsresultate unter denselben Reaktionsbedingungen, wie sie früher bei den kinetischen Untersuchungen angestellt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 27. 40°C. Tot. Vol. 50 c.c. Durchlüftungsmethode.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(H <sup>+</sup> )	$(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.05$							$(\text{HNO}_3) = 0.36$	
$\text{HClO}_2 \times 10^5$	4.85	4.85	2.42	2.42	2.42	1.21	1.21	2.42	1.21
$\text{HClO} \times 10^5$	4.88	4.88	4.88	2.44	2.44	1.22	1.22	2.44	1.22
(KCl)	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1	0.05	2.80	2.80
$\text{ClO}_2 \times 10^5$	3.31	2.96	1.38	1.27	1.09	0.43	0.33	1.14	0.44
$\text{Cl}_2 \times 10^5$	1.83	1.65	3.23	0.83	0.67	0.50	0.43	3.72	2.33
$r$	1.81	1.80	0.43	1.53	1.62	0.86	0.78	0.31	0.19
$j$	0.694	0.622	0.687	0.551	0.466	0.433	0.347	0.901	0.945
$u$	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.08	0.07	0.43	0.58
$p$	0.53	0.45	0.41	0.37	0.30	0.24	0.17	0.70	0.76
$q$	0.37	0.33	0.66	0.32	0.27	0.36	0.31	0.82	0.89

Aus der Tabelle 27 sind folgende bedeutungsvolle Punkte zu entnehmen:

i. Das Verhältnis  $\text{ClO}_2 : \text{Cl}_2 (r)$  wird bei konstanter Säure- und Chloridkonzentration mit abnehmender  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration—und besonders deutlich bei relativ niederen Konzentrationen derselben—vermindert. Bei höheren Konzentrationen derselben nähert es sich dem Grenzwerte 2 an. Der Einfluss der Chloridkonzentration auf  $r$  ist weniger ausgeprägt. Bei hoher Chloridkonzentration (Nr. 8 u. 9) aber wird  $r$  stark verkleinert, und zwar desto stärker, je kleiner die  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration ist.

ii. Der Mitbeteiligungsgrad  $u$  der Reaktion:  $\text{HClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}$  (4) berechnet sich leicht:  $u = \frac{\Delta}{\text{HClO}_2}$ , wo  $\Delta = \frac{1}{6}(2\text{Cl}_2 - \text{ClO}_2)$  ist und  $\Delta$  speziell die Menge der nach (4) verbrauchten  $\text{HClO}_2$  bedeutet.  $u$  ist zwar bei höheren  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentrationen verschwindend klein (entsprechend  $r \approx 2$ ), nimmt aber mit abnehmender Konzentration derselben, der Verkleinerung von  $r$  parallel, immer etwas zu. Bei hoher

Chloridkonzentration steigt es auch sehr beträchtlich an, und zwar auch hier desto stärker, je kleiner die  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration ist.

iii. Der "Jodausscheidungskoeffizient"  $j$

$$= \frac{\text{Jodausscheidung in KJ-Vorlagen}}{\text{Jodtitration des initialen Reaktionsgemisches}} = \frac{5\text{ClO}_2 + 2\text{Cl}_2}{4\text{HClO}_2 + 2\text{HClO}}$$

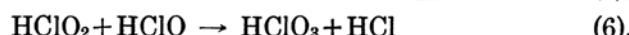
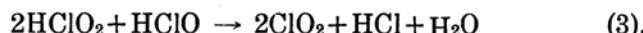
ist für die Auseinandersetzung des Reaktionsmechanismus von grösster Bedeutung. Er geht mit  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration und bemerkenswürdigerweise auch mit der Chloridkonzentration parallel. Bei hoher Chloridkonzentration nähert er sich in bedeutendem Masse der Einheit und desto vollständiger, je kleiner die  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration ist.

iv. Der "ClO<sub>2</sub>-Bildungskoeffizient"  $p$ , womit die relative Teilnahme der ClO<sub>2</sub> bildenden Reaktion (3) gegen die beiden Vorgänge der ClO<sub>2</sub>- und ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung ((3)+(6)) bezeichnet werden soll, berechnet sich wie folgt:

$p = \frac{1/2\text{ClO}_2}{(\text{HClO} + 2\Delta - \text{Cl}_2)}$ . Gegen  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ - und auch Chloridkonzentration verhält er sich dem Jodausscheidungskoeffizienten ganz parallel. Der Vergleich von Nr. 3 mit Nr. 1 bzw. 4 belehrt aber, dass  $p$  weit stärker von der  $\text{HClO}_2$ -Konzentration abhängt als von der  $\text{HClO}$ -Konzentration. Dies stimmt molekularkinetisch mit den schon angeführten primären Reaktionsformeln (3) und (6) überein, nach denen die ClO<sub>2</sub>-Bildung dem potenzierten Konzentrationsprodukten  $(\text{HClO}_2)^2(\text{HClO})$ , die ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung dem  $(\text{HClO}_2)(\text{HClO})$  proportional schnell fortschreiten müsste.

v. Zuletzt soll mit dem "Cl<sub>2</sub>-Bildungskoeffizienten"  $q$  gezeigt werden, welcher Bruchteil der gesamten (sowohl schon vorhandenen wie auch neugebildeten)  $\text{HClO}$  zu Cl<sub>2</sub> umgewandelt wird; es ist demnach  $q = \frac{\text{Cl}_2}{\text{HClO} + 2\Delta}$ . Dieser Koeffizient hängt zwar von der  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration wenig ab, wird aber mit zunehmender Chloridkonzentration immer etwas vergrössert und bei hoher Chloridkonzentration nähert er sich der Einheit ziemlich, und dies desto stärker, je niedriger die  $\text{HClO}_2$ - bzw.  $\text{HClO}$ -Konzentration ist.

Auf Grund der oben gefundenen Tatsachen können wir schliessen, dass in einer sehr verdünnten (äquimolekularen)  $\text{HClO}_2\text{-HClO}$ -Lösung hauptsächlich vier Reaktionsarten nach den Formeln:



neben- und nacheinander auftreten. Die Intensität der einzelnen Prozesse aber hängt von der Konzentration aller Reaktionskomponenten so verschieden stark ab, dass unter varierten Bedingungen bald jene, bald diese Reaktion in den Vordergrund treten würde, wie man es schon in der vorigen Tabelle an  $r, j, p, q, u$ , etc. ersehen konnte.

5. *Erklärung der kinetischen Resultate der Chlorsäure-Salzsäure-Reaktion und Feststellung der fraglichen Reaktionsordnung.* Durch die vorhergehenden Untersuchungen bezüglich der  $\text{HClO}_2\text{-HClO}$ -Reaktion scheinen nun die weiteren Schicksale der hypothetischen primären Produkte der  $\text{HClO}_3\text{-HCl}$ -Reaktion beinahe klargelegt zu sein. Betrachten wir nämlich die früheren kinetischen Resultate über dieselbe Reaktion wieder. Wir sehen zunächst, dass die schon bewiesene, nicht jodausscheidende Reaktion:



keine andere als die Gegenreaktion des fraglichen primären Vorganges darstellt. Im Zusammenhang hiermit liesse sich die Ursache der schon beobachteten kinetischen Anomalien vor allem darin suchen, dass die unter jenen Bedingungen sehr bedeutend hohe Reversibilität der Reaktion durch die Konzentrationsänderungen der primären Reaktanten ganz eigentümlich verschieden stark beeinflusst würde. Da dieser Reversibilitätsgrad aber etwa durch  $1-j$  ( $j$ : Jodausscheidungskoeffizient) ausdrückbar ist, so scheint  $j$ —und somit auch  $p$ —für die anomalen kinetischen Resultate das ausschlaggebendste zu sein. Vergleichen wir nun Tabelle 22 und 23 mit Tabelle 27, so erweist sich die sämtliche kinetische Kompliziertheit im Lichte der schon klargelegten Reaktionsmechanismen beinahe als leicht verständlich. So beeinflusst z. B. die Chloratkonzentration nur die Geschwindigkeit der primären Reaktion—und somit auch  $r, j, p, q, u$ , etc.—in entsprechendem Masse; alle sekundären Reaktionen aber bleiben dabei von ihrem direkten Einfluss verschont. Bei der Chloridkonzentration wäre es anders. Variiert man dieselbe, so wird dadurch nicht nur wie beim Chlorat die primäre, sondern auch fast alle sekundären Reaktionen beeinflusst, wie man aus dem schon beobachteten Parallelismus zwischen  $j, p, q, u$ , etc. einerseits und der Chloridkonzentration anderseits entnehmen kann. Dies hätte aber zur Folge, dass sich die unter solchen Bedingungen einfach berechnete Chloridordnung vom wahren Werte stark nach oben abweichend erwies. Somit findet die früher angenommene erste Chloridordnung hier eine experimentelle Bestätigung. Es scheint merkwürdig, dass hier ein kinetischer Sonderfall vorliegt, in dem grössere Reaktionsgeschwindigkeiten gerade mit kleinerer Reversibilität einhergehen.

Handelt es sich weiterhin um die kinetischen Resultate der Tabelle 19, 20 und 21, so wäre in diesen Fällen die Chloridkonzentration im Verhältnis

zu  $\text{HClO}_2$ - und  $\text{HClO}$ -Bildungsgeschwindigkeiten so übergross, dass praktisch die Chlorbildung nach:  $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (7) und nach:  $\text{HClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}$  (4), gefolgt ebenfalls von (7), das ganze Reaktionsbild beherrschen würde, was aber nach den schon gefundenen Tatsachen (Nr. 8, 9 der Tabelle 27) mit Recht zu erwarten ist. Wir können nämlich sagen, dass unter solchen Reaktionsbedingungen die zur Erreichung der kinetisch günstigen Bedingungen notwendige, genügende Annäherung von  $j$  zu 1 in weit stärkerem Massstabe durch die Erhöhung von  $u$  und  $q$  als durch diejenige von  $p$  verwirklicht wurde. Die hier gefundene (in bezug auf  $\text{ClO}_3'$  bzw.  $\text{H}^\cdot$  1ste bzw. 2te) Reaktionsordnung kann daher als richtig anerkannt werden. Es sei aber hinzugefügt, dass die Ermittlung der Chloridordnung unter solchen Bedingungen wegen des Hinzutretens der Neutralsalzwirkung nicht einwandfrei richtig ausgeführt werden konnte.

Tabelle 28. Versuche in  
Gegenwart von  $\text{Br}'$ . 40°C.

Nr.	1	2	3	4
( $\text{KClO}_3$ )	0.1	0.1	0.1	0.1
( $\text{HNO}_3$ )	1.23	1.23	1.23	1.23
( $\text{KCl}$ )	0.30	0	0.15	0
( $\text{KNO}_3$ )	0	0.30	0	0.15
( $\text{KBr}$ )	0.02	0.02	0.01	0.01
$h$	0.287	0.049	0.157	0.026

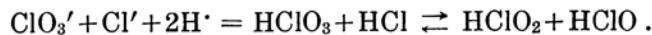
$n$  in bezug auf  $\text{Cl}' = 0.86$ .

Es liessen sich auch die kinetischen Resultate von Luther und Mac Dougall auf Grund der eigenen Betrachtungen wohl erklären.

Zuletzt konnten die in Gegenwart der kleinen Mengen von  $\text{Br}'$  ausgeführten kinetischen Messungen (s. Tabelle 28) die oben ermittelte erste Chloridordnung—die simultane Fortschreitung der  $\text{HClO}_3$ - $\text{HBr}$ -Reaktion in Rücksicht getragen—noch sicherer bestätigen, indem erwiesenermassen das  $\text{Br}'$  mit den primären Reaktionsprodukten praktisch momentan zu

Brom reagiert und somit die kinetischen Anomalien beinahe beseitigen könnte.

*Schluss.* Der primäre Vorgang der  $\text{HClO}_3$ - $\text{HCl}$ -Reaktion lautet wie folgt:



Die sekundären Reaktionen verlaufen nach variierter Reaktionsbedingungen in ganz verschiedenen relativen Intensitäten.

**VI. Die allgemeine Übersicht betreffs der Kinetik der Reaktionen zwischen Halogensauerstoffsäuren und Halogenwasserstoffsäuren.** In den vorhergehenden Abschnitten habe ich mich mit den kinetischen Untersuchungen über die bisher noch nicht studierten oder event. revisionsbedürftigen Reaktionen zwischen  $\text{HXO}_3$  und  $\text{HY}$  beschäftigt; sie sind nämlich:

$\text{HBrO}_3\text{-HCl-}$ ,  $\text{HClO}_3\text{-HBr-}$ ,  $\text{HJO}_3\text{-HBr-}$ ,  $\text{HJO}_3\text{-HCl-}$  und  $\text{HClO}_3\text{-HCl-}$ -Reaktion.

Es bleiben natürlich noch vier Reaktionsarten übrig, bei denen aber, im Lichte der Aktivitätslehre betrachtet, die schon altbekannte Reaktionsordnung sich wohl als richtig anerkennbar erweist:  $\text{HBrO}_3\text{-HJ-}$ -Reaktion (Noyes, Clark),<sup>(10)</sup>  $\text{HBrO}_3\text{-HBr-}$  Reaktion (Judson u. Walker, Clark),<sup>(10)(11)</sup>  $\text{HClO}_3\text{-HJ-}$  -Reaktion (Bray),<sup>(6)</sup>  $\text{HJO}_3\text{-HJ-}$  -Reaktion (Dushman, Abel u. Stadler).<sup>(12)(13)</sup> So scheint es hier sehr zweckmässig, die an Hand der oben genannten Autoren gewonnenen kinetischen Resultate zum Zwecke der kinetischen Übersicht zu benutzen, wie im folgenden beschrieben werden soll.

1. *Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten.* Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der  $\text{HXO}_3\text{-HY-}$  Reaktion wird durch die kinetische Gleichung allgemeiner Form :

$$-\frac{d(\text{XO}_3')}{dt} = kF (\text{XO}_3')^x (\text{Y}')^y (\text{H}^\cdot)^z$$

gegeben, wo  $F$  den kinetischen Aktivitätsfaktor Brönsteds und  $x, y, z$  die zugehörige Reaktionsordnung bedeuten. Auf Grund der bisherigen anderer und eigenen Resultate erweist es sich nun als leicht zugänglich, die event. relativen Grössen von  $F$  und somit von  $k$  grob annähernd zu errechnen. In Fig. 3 sind die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der sämtlichen  $\text{HXO}_3\text{-HY-}$  Reaktionen ( $\log k$ ), bezogen auf  $30^\circ$ , in Abhängigkeit von den Ordnungszahlen der im betreffenden Oxydanten oder Reduktanten enthaltenen Halogenatome schematisch dargestellt.

Hieraus konstatiert man sogleich folgende Regularitäten :

i. Die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion einer bestimmten Art von  $\text{HXO}_3$  durch verschiedene  $\text{HY}$  nimmt, exakt parallel mit dem Reduktionspotential der letzteren, stets in der Reihenfolge  $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl}$  ab, oder d. h.

$$k_{\text{HXO}_3\text{-HJ}} > k_{\text{HXO}_3\text{-HBr}} > k_{\text{HXO}_3\text{-HCl}} .$$

ii. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation einer bestimmten Art von  $\text{HY}$  durch verschiedene  $\text{HXO}_3$  nimmt, mit einer einzigen Ausnahme der  $\text{HJO}_3\text{-HCl-}$  Reaktion, in der Reihenfolge  $\text{HJO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3$  ab, oder d. h.

$$k_{\text{HJO}_3\text{-HY}} > k_{\text{HBrO}_3\text{-HY}} > k_{\text{HClO}_3\text{-HY}} .$$

(10) R. H. Clark, *J. Physic. Chem.*, **10** (1906), 679.

(11) J. Walker, *J. Chem. Soc.*, **73** (1898), 410.

(12) Dushman, *J. Physic. Chem.*, **8** (1904), 453.

(13) Abel u. Stadler, *Z. physik. Chem.*, **122** (1926), 49; Abel u. Hilferding, *Z. physik. Chem.*, **136** (1928), 186.

Kein Parallelismus mit dem Oxydationspotential von  $\text{HXO}_3$ .

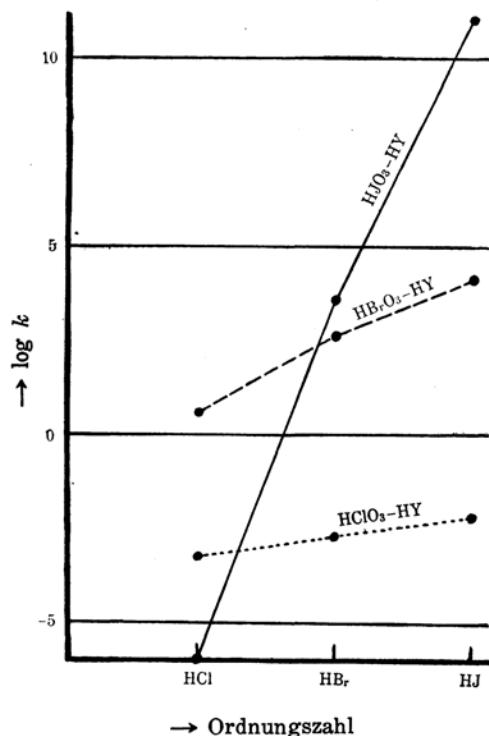


Fig. 3(A). Reduktant variiert.

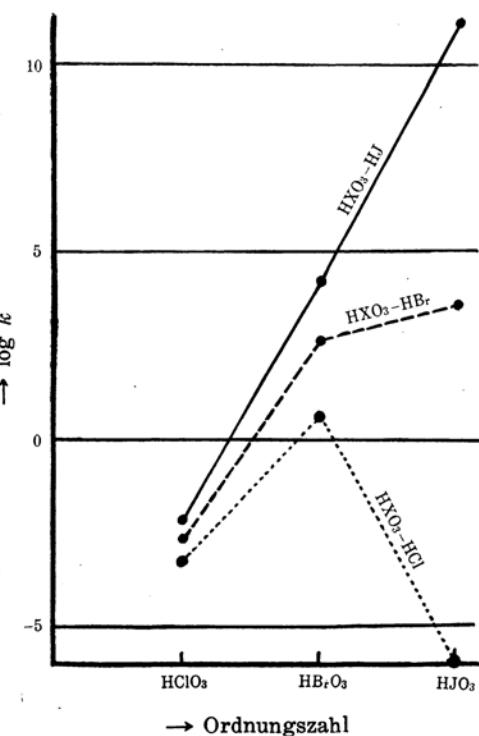


Fig. 3(B). Oxydant variiert.

2. *Übersicht in bezug auf die Reaktionsordnung.* In Tabelle 29 sind die sämtlichen Ordnungswerte ( $x, y, z$ ) der besprochenen Reaktionen zusammengestellt. Bei jeder Reaktionsart bezieht sich die erste Zahl auf  $\text{XO}_3'$ , die zweite auf  $\text{Y}'$  und die dritte auf  $\text{H}'$ .

Tabelle 29.

$\text{HY} \backslash \text{HXO}_3$	$\text{HClO}_3$	$\text{HBrO}_3$	$\text{HJO}_3$
HCl	1, 1, 2	1, 2, 2	1, 4, 4
HBr	1, 1, 2	1, 1, 2	1, 2, 3
HJ	1, 1, 2	1, 1, 2	1, 2, 2 <sup>(14)</sup>

Hieraus können wir einerseits die sämtlichen Reaktionen aus dem Gesichtspunkte des molekularen Mechanismus meiner Ansicht nach in drei folgende Gruppen einteilen :

(14) Nach Abel und Hilferding (1928) tritt bei der  $\text{HJO}_3\text{-HJ}$ -Reaktion bei sehr kleinen  $\text{J}'$ -Konzentrationen ( $10^{-7}\text{--}10^{-8}$  Mol) ein lineares Glied in bezug auf dieselben hinzu. Wenn dies auch in molekularkinetischer Hinsicht von hohem Interesse sein müsste, stellen wir hier die allgemein anerkannte Form 1, 2, 2 auf, welche für das gewöhnlich untersuchte  $\text{J}'$ -Konzentrationsbereich praktisch exakt gültig ist.

Der 1sten Gruppe derselben gehören die Reaktionen des bimolekularen Typus (1, 1, 2), d. h.  $\text{HClO}_3\text{-HCl}$ -,  $\text{HClO}_3\text{-HBr}$ -,  $\text{HClO}_3\text{-HJ}$ -,  $\text{HBrO}_3\text{-HBr}$ - und  $\text{HBrO}_3\text{-HJ}$ -Reaktion. Molekularkinetisch wäre dafür anzunehmen, dass zwischen den beiden in sehr geringen Konzentrationen vorhandenen undissoziierten Säuremolekülen, welche ihrerseits mit ihren Ionenkomponenten im Gleichgewicht stehen, der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang nach der Gleichung:  $\text{HXO}_3 + \text{HY} \rightarrow \text{HXO}_2 + \text{HYO}$  stattfindet.

Der 2ten Gruppe gehören die Reaktionen des trimolekularen Typus (1, 2, 2 und 1, 2, 3), d. h.  $\text{HBrO}_3\text{-HCl}$ ,  $\text{HJO}_3\text{-HJ}$ - und  $\text{HJO}_3\text{-HBr}$ -Reaktion. Molekularkinetisch stiesse entweder ein nacktes Ion oder ein neutrales Säuremolekül des Oxydanten mit zwei Neutralmolekülen des Reduktanten zum kritischen Komplex zusammen, etwa wie folgt:



Der letzten Gruppe gehört die Reaktion des pentamolekularen Typus, d. h.  $\text{HJO}_3\text{-HCl}$ -Reaktion:  $\text{XO}_3' + 4\text{HY} \rightarrow \text{XO}' + 2\text{Y}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Anderseits können wir noch folgende bedeutungsvolle Schlüsse herausziehen:

- i. Die Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{XO}_3'$  ist konstant als 1 erwiesen, gleichgültig ob das Oxydant als neutrales Säuremolekül oder als nacktes Ion reagiert. Es sei hinzugefügt, dass das  $\text{XO}_3'$  bloss an primärer Reaktion, und nie an sekundären, teilnimmt.
- ii. Die Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{Y}'$  ist sehr variabel (1, 2 oder 4). Bemerkenswert scheint es jedoch, dass das Reduktant immer als undissoziiertes Säuremolekül (homöopolare Bindung) in den primären Vorgang tritt.
- iii. Die Reaktionsordnung in bezug auf  $\text{H}'$  ist zumeist 2; aber 3 und 4 in je einem Falle. Sie ist gleich der  $\text{Y}'$ -Ordnung resp. um 1 grösser als diese, je nachdem das Oxydant als Ion resp. als Neutralmolekül reagiert. Demnach scheint sie von mehr untergeordneter Bedeutung zu sein.

Nach den oben angeführten Betrachtungen scheint für das ganze Ordnungsbild stets die  $\text{Y}'$ -Ordnung die wichtigste Rolle zu spielen. Betreffend ihre Verschiedenwertigkeit konstatieren wir überhaupt die Regelmässigkeit, dass sie für variierte Oxydanten in der Reihenfolge  $\text{HClO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HJO}_3$  und für variierte Reduktanten in umgekehrter Reihe  $\text{HJ} < \text{HBr} < \text{HCl}$  zuwächst.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Kakiuchi für die freundlichen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Biochemisches Institut, Medizinische Fakultät,  
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*

---