

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 HXO_3 und Halogenwasserstoffsäuren vom Typus 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 beschäufte 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⁽¹⁾ 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 Luftdurchleitungsmethode von Luther und Mac Dougall⁽²⁾ auch hier anzuwenden, damit die dabei fortgeführten leichtflüchtigen Reaktionsprodukte in eine geeignete Abfanglösung 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 Versuchsanordnung wurde im grossen und ganzen nach Luther und Mac Dougall konstruiert und sei in Fig. 1 schematisch dargestellt.

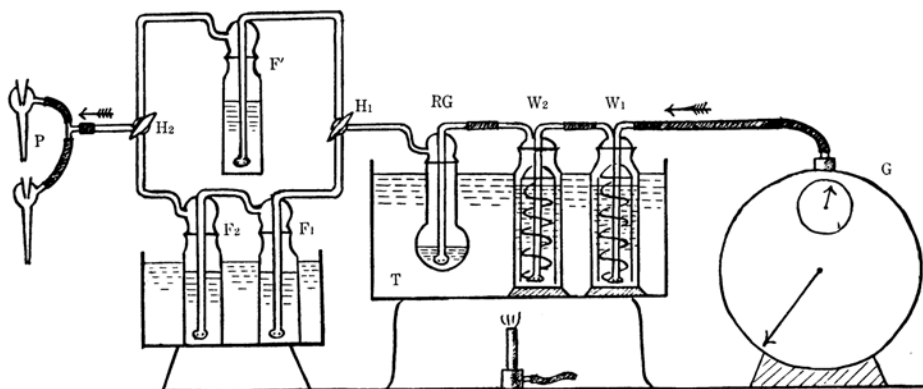


Fig. 1.

Sobald das Reaktionsgemisch im Reaktionsgefäss (RG) das Temperaturgleichgewicht erreicht hat, durchleitet man die event. vorher erwärmte 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. Alsdann schaltet man den Luftstrom mittels der Dreiweghähne (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 Abfanglösungen 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° bis 40° 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 Versuchsergebnisse über die mehreren von mir studierten Reaktionen kurz zusammengefasst erwähnt werden.

I. Die Reaktion zwischen Bromsäure und Salzsäure. Die kinetischen Untersuchungen bezüglich der $HBrO_3$ - HCl -Reaktion wurden nach dem Brönstedschen Prinzip in 1 molarer $NaNO_3$ -Lösung ausgeführt. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt (Temp. $30^\circ C.$,

Tabelle 1.
Ordnung in bezug auf BrO_3' .

($NaNO_3$)	(HCl)	($KBrO_3$)	h	n
1.00	0.144	0.04	0.280	1
1.00	0.144	0.02	0.140	
1.00	0.144	0.01	0.070	

Tabelle 2.
Ordnung in bezug auf Cl' .

($NaNO_3$)	($KBrO_3$)	(H_2SO_4)	(KCl)	h	n
1.00	0.04	0.144	0.2	0.968	2
1.00	0.04	0.144	0.1	0.246	
1.00	0.04	0.144	0.05	0.062	

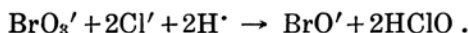
Tabelle 3. Ordnung in bezug auf H' .

($NaNO_3$)	($KBrO_3$)	(KCl)	(HNO_3)	h	n
1.00	0.04	0.200	0.160	0.696	2
1.00	0.04	0.200	0.080	0.174	
1.00	0.04	0.200	0.040	0.044	
1.00	0.04	0.500	0.040	0.275	2
1.00	0.04	0.500	0.020	0.071	

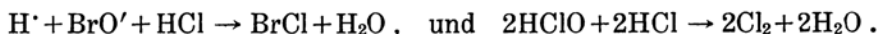
Tot. Vol. 50 c.c.). Die Klammerausdrücke, (KBrO_3) z. B., beziehen sich immer auf analytische Konzentration in Mol pro Liter. Die Anfangsgeschwindigkeit h wird mit der minutlichen Jodausscheidung (d. h. Anzahl c. c. der N/50 Thiosulfatlösung) in den KJ-Vorlagen bezeichnet. n bedeutet die berechnete Reaktionsordnung.

Aus den vorliegenden Tabellen ist die Reaktionsordnung in bezug auf BrO_3' , Cl' bzw. H' in ganz exakter Weise als 1,2 bzw. 2 festzustellen. Wir sehen, dass die Brönstedsche Theorie auch hier mit den Tatsachen schön übereinstimmt.

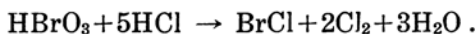
Für den primären, geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang können wir daher schreiben :



Darauf folgen die praktisch momentan verlaufenden Reaktionen nach den Gleichungen :



Die Bruttogleichung lautet also :



Die kinetische Gleichung ergibt sich wie folgt :

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

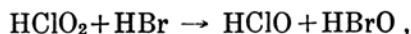
wo k die Geschwindigkeitskonstante, F' den kinetischen Aktivitätsfaktor bedeutet und kF' sich aus den vorigen Tabellen gleich 1.1 bei 30°C . berechnet.

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 HClO_3 -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 Br_2 liefernde Nebenreaktion simultan fortschreitet. Es wies zunächst nämlich in den beiden letzteren Medien der Einfluss der Bromidkonzentration auf die 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 (KBr)- 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 (KBr) = 0 stets auch h praktisch gleich null erwiesen ist. Ein derartiger Zusammenhang zwischen h und (Br') konnte auch in andern Fällen mit H_2SO_4 - bzw. H_3PO_4 -Zusätzen vielfach beobachtet werden, so dass es mir zweckmässig erschien, an jeder (KBr)- h -Kurve den geradlinig auf (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 ClO_3' .

(KBr)	(HNO_3)	(KClO_3)	h	n
0.800	0.796	0.100	0.498	1
0.800	0.796	0.050	0.249	
0.800	0.796	0.025	0.125	

Tabelle 5. Temp. 50°C .
Ordnung in bezug auf Br'.

(KClO_3)	(HNO_3)	(KBr)	h	n
0.90	0.20	0.20	0.181	1
0.90	0.20	0.10	0.089	
0.90	0.20	0.05	0.044	

Tabelle 6. Temp. 50°C .
Ordnung in bezug auf H' .

(KClO_3)	(KBr)	(HNO_3)	h	n
0.30	1.00	0.20	0.310	2
0.30	1.00	0.10	0.080	
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.

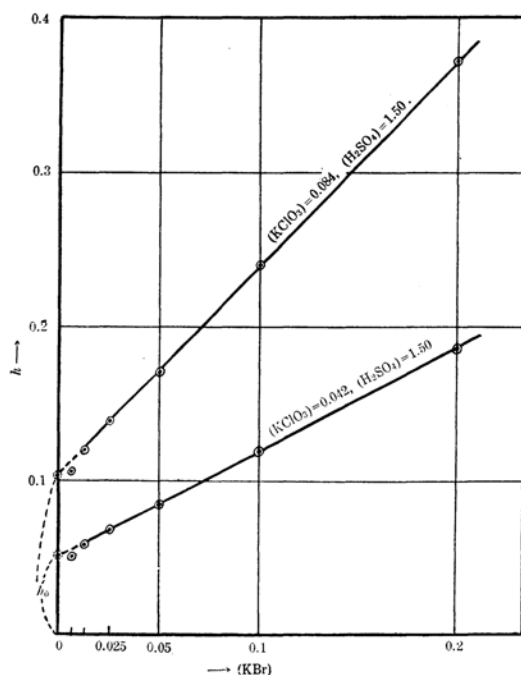


Fig. 2. Temp. 30°.

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 andererseits einander gleiche kinetische Aktivität besitzen, wie in Tabelle 7 angegeben wird.

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

Säurearten unter variierten Bromidkonzentrationen gemessen.

Tabelle 7. Temp. 30°C.

Geschwindigkeit der HBrO_3 -
HCl-Reaktion.

(KBrO ₃)	(KCl)	(H ⁺)	h
0.012	0.06	(HNO ₃) = 0.5000	0.199
0.012	0.06	(H ₂ SO 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 ₂ SO 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.

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 Br' notwendig, bleibt aber über gewisse kleine 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 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 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 ClO_3' , Br' bzw. H^+ erster, erster bzw. zweiter Ordnung ist, so ergeben sich sowohl die Sulfat- als auch die Phosphorsäureordnung praktisch gleich 1, während die 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

$$h_0 = k_0 F_0 (\text{ClO}_3')(\text{Br}')^0 (\text{SO}_4'')(\text{H}^+)^{1.8},$$

und für diejenige in phosphorsauren Medien

$$h_0' = k_0' F_0' (C O_3')(Br')^\circ (H_3PO_4)(H')^{1,9}$$

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° $k_0 F_0 = 3.7 \times 10^{-5}$ und $k_0' F_0' = 2.2 \times 10^{-5}$.

Tabelle 9. 40°C. Versuche in schwefelsauren Medien.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(KClO ₃)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(HNO ₃)	1.01	1.01	1.01	0.711	0.711	0.711	0.356	0.356	0.356
(Na ₂ SO ₄)	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 Sulfatzusätze vermindert sich in toto die Reaktionsgeschwindigkeit, da sie durch die Herabsetzung der H'-Aktivität stärker beeinflusst wird als durch die simultane Beteiligung der Nebenreaktion im entgegengesetzten Sinne.

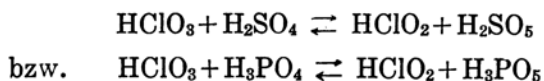
Tabelle 10. 40°C. Versuche in phosphorsauren Medien.

Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
(KClO ₃)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(HNO ₃)	0.721	0.721	0.721	0.505	0.505	0.505	0.253	0.253	0.253
(H ₃ PO ₄)	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'-Ionen.

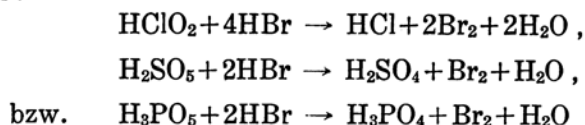
Handelt es sich schliesslich um Natur und Wesen solcher Nebenreaktionen, so ist man nach Ausschliessung mancher anderer Möglichkeiten zur folgenden wahrscheinlichsten Annahme geführt worden, welche meines Erachtens die beobachteten Tatsachen besser als irgendeine andere zu erklären vermag, obwohl kein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

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

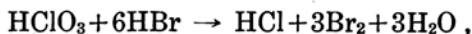


zugrunde, wo H_2SO_5 (Sulfomonopersäure) bzw. H_3PO_5 (Permonophosphorsäure) bekanntlich die höhere Oxydationsstufe der Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure darstellt.

Diese reversiblen Gleichgewichte stellen sich, thermodynamisch den relativen Affinitäten der HClO_3 - HClO_2 - und der H_2SO_5 - H_2SO_4 - (bzw. H_3PO_5 - H_3PO_4 -) Systeme entsprechend, stark zugunsten der Reaktanten, d. h. der linken Seite der Reaktionsformeln ein,⁽⁴⁾ 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 H^+ -Aktivität solch eine Nebenreaktion in keinem messbaren Grade fortschreitet.

(4) Bei gleichzeitiger Abwesenheit von Br' (oder J') wird aus solchen Gemischen erst nach langer Zeit spurweise Chlordioxyd entwickelt, was mit meiner Annahme im Einklang steht (sekundäre Bildung von ClO_2 aus HClO_2 , siehe Abschnitt V.)

Tabelle 11.
Ordnung in bezug auf JO_3' . 30°C .

(KNO_3)	(KBr)	(HCl)	(KJO_3)	h	n
0.5	0.1	0.048	0.02	0.363	0.94 0.96
0.5	0.1	0.048	0.01	0.190	
0.5	0.1	0.048	0.005	0.098	

Tabelle 12.
Ordnung in bezug auf Br' . 30°C .

(KNO_3)	(KJO_3)	(HCl)	(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 H' . 30°C .

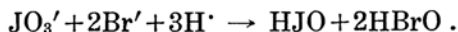
(KNO_3)	(KJO_3)	(KBr)	($\text{HCl}^{(5)}$)	h	n
0.5	0.01	0.05	0.096	0.325	2.76
0.5	0.01	0.05	0.048	0.048	
(KNO_3)	(KJO_3)	(KBr)	($\text{HNO}_3^{(5)}$)	h	n
0.5	0.01	0.1	0.048	0.188	2.80
0.5	0.01	0.1	0.024	0.027	

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 andererseits 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.

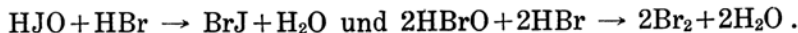
III. Die Reaktion zwischen Jodsäure und Bromwasserstoffsäure. Die kinetischen Messresultate bezüglich der HJO_3 - HBr -Reaktion sind in Tabellen 11 bis 13 aufgestellt.

Nach diesen Ergebnissen ist die gefundene Reaktionsordnung in bezug auf JO_3' , Br' und 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.

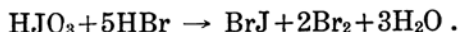
Der primäre, geschwindigkeitsbestimmende Vorgang lautet nämlich :



Darauf folgen praktisch momentan :



Die Bruttogleichung lautet daher wie folgt :



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

Für die kinetische Gleichung ergibt sich :

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

wo sich $kF = 1 \times 10^8$ bei 30°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 JO_3' . 60°C .

(HCl)	(KJO ₃)	<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 15.
Ordnung in bezug auf Cl' . 60°C .

(KJO ₃)	(H ₂ SO ₄)	(KCl)	<i>h</i>	<i>n</i>
0.032	3.00	0.40	0.650	3.54
0.032	3.00	0.32	0.295	3.50
0.032	3.00	0.20	0.057	

Tabelle 16.
Ordnung in bezug auf Cl' . 55°C .

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

Tabelle 17. 60°C .

(H ₂ SO ₄)	(KJO ₃)	(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 H' . 70°C .

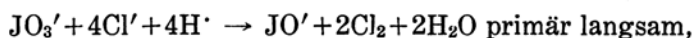
(KCl)	(KJO ₃)	(HNO ₃)	<i>h</i>	<i>n</i>
3.71	0.093	0.408	2.96	3.80
3.71	0.093	0.204	0.213	
4.20	0.074	0.160	0.176	3.64
4.20	0.074	0.112	0.048	

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 Cl' 3.5, in bezug auf 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 Cl' -Aktivität durch 2⁴-fache Steigerung der JO_3' -Aktivität ungefähr auszugleichen ist. Somit scheint es sehr wahrscheinlich, dass die studierte Reaktion in bezug auf JO_3' , Cl' und 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.

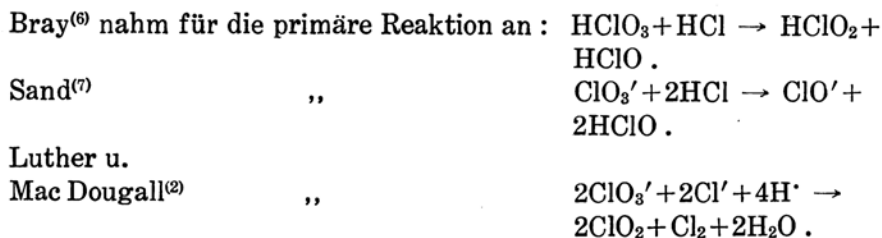
Es wäre sehr merkwürdig, dass hier das Chlorion primär nicht wie üblich zu Hypochlorit, sondern zu Chlor oxydiert wird.

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 $(\text{HCl}) = 1.60$, 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 Jahrzehnte dieses Jahrhunderts an Hand mancher Autoren ausgeführt, deren Ergebnisse jedoch einander ganz widerstreitend waren, etwa wie folgt:



(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 ± 0.07 anstatt 4.80 nach Brays Daten.⁽⁶⁾ Es erfordere nun ein beliebiges Gemisch von ClO_2 und Cl_2 jodometrisch bei neutraler Titration n , bei nachträglicher Titration N Äquivalenten, so berechnen sich, wie leicht ersichtlich, die ClO_2 - und die 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 Versuchsergebnisse.* 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 ClO_3' erster und in bezug auf 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 MacDougall wegen der Reversibilität der Reaktion ohne weiteres auf 2 abzurunden? Sei dies einstweilen erlaubt, so würde

Tabelle 19. 40°C.

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

Tabelle 20. 40°C.

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

Tabelle 21. 45°C.

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

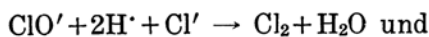
Tabelle 22. 40°C.

(KClO ₃)	0.2	0.2	0.2
(H ₂ SO ₄)	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'	1.61		1.76

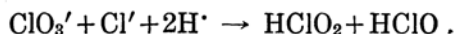
Tabelle 23. 40°C.

(KCl)	0.2	0.2	0.2
(H ₂ SO ₄)	2.05	2.05	2.05
(KClO ₃)	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 ₃ '	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 ClO_2 - neben Cl_2 -Bildung nicht aus, da es schon von Bray⁽⁶⁾ 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 HClO_2 -Zersetzung und der HClO_2 - 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) *Zersetzungs kinetik der chlorigen Säure.* Die Geschwindigkeitsmessungen der Chlordioxydbildung (h) aus angesäuerter 0.015 molarer Chloritlösung 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 ClO_2 -Bildung (Nr. 1 und 2, Tabelle 24).

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

Nr.	(NaNO_3)	(HClO_2)	(ClO_2')	(Cl')	(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. Chloratzusätze bewirken überhaupt nur eine unbedeutende Beschleunigung der ClO_2 -Bildung (Nr. 1, 3 und 4). Daraus ist zu schliessen, dass wenigstens der Hauptvorgang der ClO_2 -Bildung nicht nach der

Oechsli'schen provisorischen Formel⁽⁹⁾: $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auszudrücken wäre, da sonst die Erhöhung der Chloratkonzentration die 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 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. (HClO_2) = 0.0907.

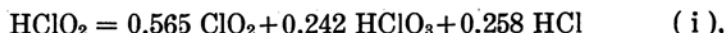
Nr.	1	2	3
initial HClO_2	0.004536	0.004536	0.004536
„ ClO_3'	0.004614	0.004614	0.004614
„ Cl'	0.000008	0.001349	0.004926
„ (H')	0.214	0.214	0.723
Reaktionsdauer	2.5–3 Std.	< 1.5 Std.	< 10 Min.
Jodtitration (c.c. N/10 Thio.)	128.2	129.5	141.8
ClO_2 gebildet	0.002564	0.002590	0.002836
final ClO_3'	0.005713	0.005613	0.005266
„ Cl'	0.001176	0.002483	0.005965
ClO_3' -Zunahme (gebild.)	0.001099	0.000999	0.000652
Cl' -Zunahme (gebild.)	0.001168	0.001134	0.001039
$\text{ClO}_2 : \text{HClO}_2$	0.565	0.571	0.625
ClO_3' -Zun. : HClO_2	0.242	0.220	0.144
Cl' -Zun. : HClO_2	0.258	0.250	0.229

(Jede Stoffmenge ist in Moleinheiten ausgedrückt.)

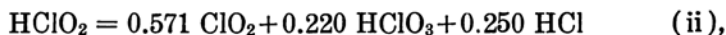
Wie daraus ersichtlich, konnte die endgültige Bilanz der Umsätze durch folgende empirische Gleichungen ausgedrückt werden :

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

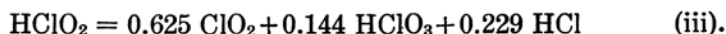
Nr. 1: init. $(\text{Cl}') \div 0$, $(\text{H}') = 0.2$:



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

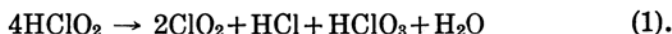


Nr. 3: init. $(\text{Cl}') = 0.1$, $(\text{H}') = 0.7$:



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.

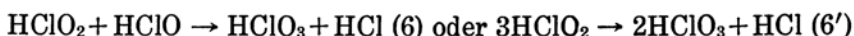
(c) *Erklärung über den Reaktionsmechanismus der HClO_2 -Zersetzung.* Nach den obigen Resultaten muss man das Nebeneinanderlaufen von mindestens zwei bis drei Teilreaktionen annehmen. Aus (i) wäre zunächst zu ersehen, dass die Selbstzersetzung nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung verläuft:



Diese Reaktion wäre in zwei Stufen zu zerlegen, d. h. primär: $2\text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}$ (2) langsam, geschwindigkeitsbestimmend und sekundär: $2\text{HClO}_2 + \text{HClO} \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (3) praktisch momentan. Neben diesem Selbstzersetzungsvorgang würde mit steigender HCl -Konzentration die Reaktion nach der Formel: $\text{HClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}$ (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:

$5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (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: $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow$

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (7)—eine an sich sehr rasch fortschreitende Reaktion!—beobachtet werden konnte. Es würde also die primär gebildete HClO mit der in noch grösserer Konzentration vorhandenen HClO_2 weit zu schnell nach (3) zu ClO_2 reagieren, als dass sie mit HCl nach (7) zu 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 HClO_2 und HClO im allgemeinen sehr rasch ClO_2 und 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 HClO_2	0.002268	0.001512
„ HClO	0.002066	0.002754
„ Cl'	0.008686	0.011579
ClO_2 gebildet	0.002079	0.001159
Cl_2 „	0.000810	0.001814
r	2.57	0.639
final Cl'	0.009153	0.010646
Cl' gebildet = Cl' -Zunahme + Cl_2	0.001277	0.000881
ClO_3' gebildet	0.000155	0.000379
Nach (6) verbrauchte 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 $\text{HCl} : \text{Cl}'$ gebild - $\text{ClO}_2/2$	0.000237	0.000301

Wie hieraus ersichtlich, bemerkt man auch hier das konstante Auftreten von Chlorat und—die Abnahme durch 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 ClO_2 - und 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 Versuchsfehlergrenzen. Somit ist die simultane Fortschreitung der Nebenreaktion nach dem Schema: $\text{HClO}_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$ (6) neben der ClO_2 -Bildung nach (3) bestätigt worden.

(b) *Die Reaktion zwischen HClO_2 und HClO in verdünnteren Lösungen.* Ich wandte mich nunmehr auf die wichtigere Aufgabe, zu studieren, welche

chemischen Veränderungen die einander äquimolekulare HClO_2 und HClO in sehr verdünnten Regionen erfahren, weil zu erwarten war, dass man hierdurch den Mechanismus der HClO_2 - HCl -Reaktion klarlegen könnte. In Tabelle 27 sind Beispiele der diesbezüglichen Versuchsergebnisse 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')	(H ₂ SO ₄) = 2.05							(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 HClO_2 - bzw. 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 HClO_2 - bzw. 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 Δ speziell die Menge der nach (4) verbrauchten HClO_2 bedeutet. u ist zwar bei höheren HClO_2 - bzw. HClO -Konzentrationen verschwindend klein (dementsprechend $r \div 2$), 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 HClO_2 - bzw. 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 HClO_2 - bzw. HClO -Konzentration und bemerkenswerdigerweise auch mit der Chloridkonzentration parallel. Bei hoher Chloridkonzentration nähert er sich in bedeutendem Masse der Einheit und desto vollständiger, je kleiner die HClO_2 - bzw. HClO -Konzentration ist.

iv. Der " ClO_2 -Bildungskoeffizient" p , womit die relative Teilnahme der ClO_2 bildenden Reaktion (3) gegen die beiden Vorgänge der ClO_2 - und ClO_3 -Bildung ((3)+(6)) bezeichnet werden soll, berechnet sich wie folgt:

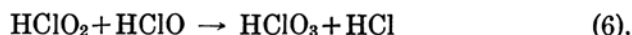
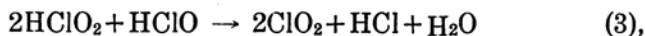
$p = \frac{1/2\text{ClO}_2}{(\text{HClO} + 2\text{H} - \text{Cl}_2)}$. Gegen HClO_2 - bzw. HClO - und auch Chloridkonzentration verhält er sich dem Jodausscheidungskoeffizienten ganz parallel. Der Vergleich von Nr. 3 mit Nr. 1 bzw. 4 belehrt aber, dass p weit stärker von der HClO_2 -Konzentration abhängt als von der HClO -Konzentration. Dies stimmt molekular kinetisch mit den schon angeführten primären Reaktionsformeln (3) und (6) überein, nach denen die ClO_2 -Bildung dem potenzierten Konzentrationsprodukte $(\text{HClO}_2)^2(\text{HClO})$, die ClO_3 -Bildung dem $(\text{HClO}_2)(\text{HClO})$ proportional schnell fortschreiten müsste.

v. Zuletzt soll mit dem " Cl_2 -Bildungskoeffizienten" (q) gezeigt werden, welcher Bruchteil der gesamten (sowohl schon vorhandenen wie auch neugebildeten) HClO zu Cl_2 umgewandelt wird; es ist demnach

$$q = \frac{\text{Cl}_2}{\text{HClO} + 2\text{H}}. \text{ Dieser Koeffizient hängt zwar von der } \text{HClO}_2 \text{ bzw.}$$

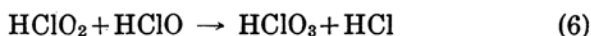
HClO -Konzentration wenig ab, wird aber mit zunehmender Chloridkonzentration immer etwas vergrössert und bei hoher Chloridkonzentration nähert er sich der Einheit ziemlich, und dies desto stärker, je niedriger die HClO_2 - bzw. HClO -Konzentration ist.

Auf Grund der oben gefundenen Tatsachen können wir schliessen, dass in einer sehr verdünnten (äquimolekularen) HClO_2 - 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 variierten 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 andererseits 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 HClO_2 - und 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 Maszstabe durch die Erhöhung von u und q als durch diejenige von p verwirklicht wurde. Die hier gefundene (in bezug auf ClO_3' bzw. H^+ 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.

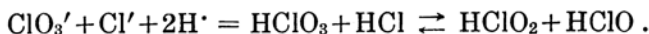
Tabelle 28. Versuche in
Gegenwart von Br' . 40°C .

Nr.	1	2	3	4
(KClO_3)	0.1	0.1	0.1	0.1
(HNO_3)	1.23	1.23	1.23	1.23
(KCl)	0.30	0	0.15	0
(KNO_3)	0	0.30	0	0.15
(KBr)	0.02	0.02	0.01	0.01
h	0.287	0.049	0.157	0.026

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

Brom reagiert und somit die kinetischen Anomalien beinahe beseitigen könnte.

Schluss. Der primäre Vorgang der HClO_3 - HCl -Reaktion lautet wie folgt:



Die sekundären Reaktionen verlaufen nach variierten 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 HXO_3 und HY beschäftigt; sie sind nämlich:

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

Zuletzt konnten die in Gegenwart der kleinen Mengen von Br' ausgeführten kinetischen Messungen (s. Tabelle 28) die oben ermittelte erste Chloridordnung—die simultane Fortschreitung der HClO_3 - HBr -Reaktion in Rücksicht getragen—noch sicherer bestätigen, indem erwiesenermassen das Br' mit den primären Reaktionsprodukten praktisch momentan zu

HBrO₃-HCl-, HClO₃-HBr-, HJO₃-HBr-, HJO₃-HCl- und HClO₃-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: HBrO₃-HJ-Reaktion (Noyes, Clark),⁽¹⁰⁾ HBrO₃-HBr-Reaktion (Judson u. Walker, Clark),⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ HClO₃-HJ-Reaktion (Bray),⁽⁶⁾ HJO₃-HJ-Reaktion (Dushman, Abel u. Stadler).⁽¹²⁾⁽¹³⁾ 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 HXO₃-HY-Reaktion wird durch die kinetische Gleichung allgemeiner Form:

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

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 HXO₃-HY-Reaktionen ($\log k$), bezogen auf 30°, 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 HXO₃ durch verschiedene HY nimmt, exakt parallel mit dem Reduktionspotential der letzteren, stets in der Reihenfolge HJ > HBr > HCl ab, oder d. h.

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

ii. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation einer bestimmten Art von HY durch verschiedene HXO₃ nimmt, mit einer einzigen Ausnahme der HJO₃-HCl-Reaktion, in der Reihenfolge HJO₃ > HBrO₃ > HClO₃ ab, oder d. h.

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

(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.

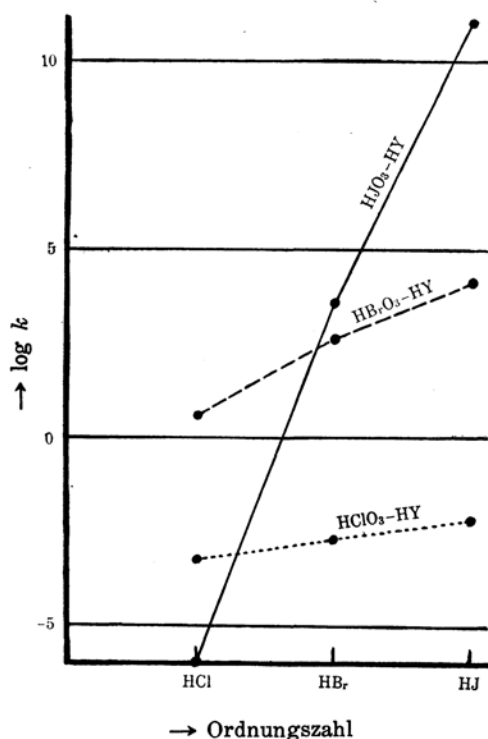
Kein Parallelismus mit dem Oxydationspotential von HXO_3 .

Fig. 3(A). Reduktant variiert.

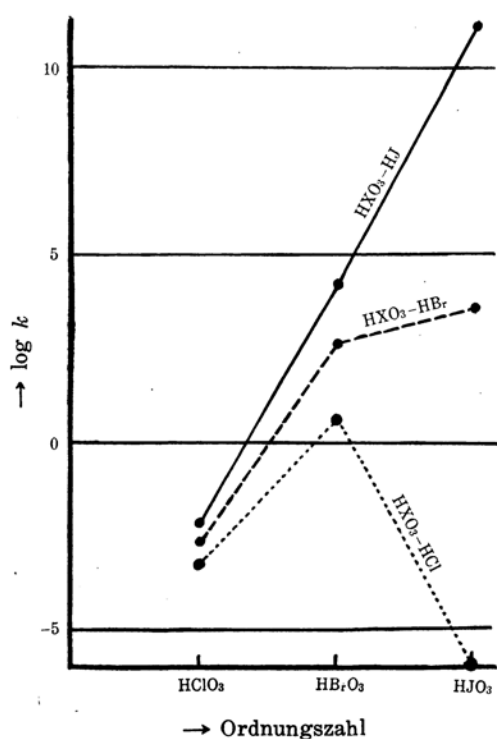


Fig. 3(B). Oxydant variiert.

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 XO_3' , die zweite auf Y' und die dritte auf H' .

Tabelle 29.

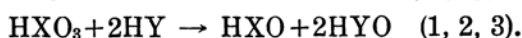
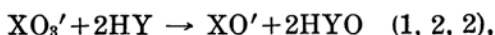
HY \ HXO_3	HClO_3	HBrO_3	HJO_3
HCl	1, 1, 2	1, 2, 2	1, 4, 4
HBr	1, 1, 2	1, 1, 2	1, 2, 3
HJ	1, 1, 2	1, 1, 2	1, 2, 2 ⁽¹⁴⁾

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 HJO_3 -HJ-Reaktion bei sehr kleinen J' -Konzentrationen (10^{-7} - 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 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 Neutralkmolekülen des Reduktanten zum kritischen Komplex zusammen, etwa wie folgt:



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

i. Die Reaktionsordnung in bezug auf XO_3' ist konstant als 1 erwiesen, gleichgültig ob das Oxydant als neutrales Säuremolekül oder als nacktes Ion reagiert. Es sei hinzugefügt, dass das XO_3' bloss an primärer Reaktion, und nie an sekundären, teilnimmt.

ii. Die Reaktionsordnung in bezug auf 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 H' ist zumeist 2; aber 3 und 4 in je einem Falle. Sie ist gleich der Y' -Ordnung resp. um 1 grösser als diese, je nachdem das Oxydant als Ion resp. als Neutralkmolekül reagiert. Demnach scheint sie von mehr untergeordneter Bedeutung zu sein.

Nach den oben angeführten Betrachtungen scheint für das ganze Ordnungsbild stets die 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.*