

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.

I.

Die Kinetik der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung

von

Anton Skrabal.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1907.)

Inhalt: Historisches. Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium. Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart geringer Mengen von Jodid. Die Reaktion der Hypobromite. Allgemeines über die Kinetik der Hypohalogenite. Zusammenfassung.

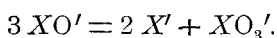
Historisches.

Die Hypohalogenite sind das erste Glied jener Kette von Zwischenprodukten, deren Bildung bei der Einwirkung von Halogen auf Alkali — eine Reaktion, welche mit Recht als Schulbeispiel für die Reaktionsstufenregel¹ angeführt wird — beobachtet werden kann. Das Studium des Verhaltens der Hypohalogenite bietet insofern ein erhebliches Interesse, als anzunehmen ist, daß dasselbe zu einem tieferen Verständnis und zu einer näheren Präzisierung des Stufengesetzes oder zur Kenntnis des sogenannten Reaktionsmechanismus führen muß. Um die Natur der Hypohalogenite² zu ergründen, erscheint die

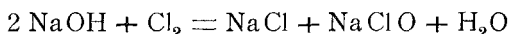
¹ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem., 22, 306, (1897); W. Ostwald, Grundl. anorg. Chem. (Leipzig 1900), 215 und 227.

² Vergl. z. B. D. Vorländer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 34, 1635 (1901).

genaue Untersuchung der Reaktionen derselben am geeignetsten. Von letzteren ist der freiwillige Zerfall, welcher für alle im Sinne des Stufengesetzes entstehenden Produkte typisch ist, am charakteristischsten. Die bei den Hypohalogeniten am häufigsten zu beobachtende und der zeitlichen Untersuchung zugängliche Reaktion ist der Zerfall in die beiden äußeren Oxydationsstufen Halogenid und Halogenat nach der Gleichung



Die ältesten Untersuchungen über die aus Chlor und alkalischen Stoffen entstehenden bleichenden Verbindungen rühren von Berthollet, Berzelius und Soubeiran her. Erst A. J. Balard¹ gelang es, die Identität der bleichenden Verbindungen mit den Salzen der von ihm aus Quecksilberoxyd und Chlor² zuerst dargestellten Säure, welche er unterchlorige Säure nannte, wahrscheinlich zu machen. Die Anschauungen Balard's, die zunächst nicht unwidersprochen blieben (Martens, Raab und Millon), erfuhren durch J. L. Gay-Lussac³ eine Bestätigung. Gay-Lussac war es auch gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Salze der unterchlorigen Säure in Chlorate übergehen. Zur Bereitung des Bleichsalzes (Hypochlorit) aus Lauge und Chlor verfährt man nach Gay-Lussac derart, daß man Temperaturerhöhung vermeidet und den Sättigungspunkt



nicht ganz zu erreichen sucht. Zur Bereitung der chlorsauren Salze hat man — entgegen der bisherigen Anschauung von Berthollet, Robiquet und anderen, wonach bei größerer Verdünnung besonders Hypochlorit, bei größerer Konzentration, wo das chlorsaure Salz kristallisiert, vorzugsweise dieses entsteht⁴ — nach Gay-Lussac *überschüssiges Chlor* anzu-

¹ Annal. de chim. et de phys., 57, 225 (1834); Lieb. Annal., 14, 167 und 298 (1835).

² Vergl. auch C. F. Schönbein, Ann. Pharm. Suppl. 2, 220 (1862).

³ Compt. rend., 14 (1842), 927 und Lieb. Ann., 43, 153 (1842). Beide Arbeiten sind gleichlautend.

⁴ L. Gmelin und K. Kraut, Handbuch I, 2, 368 (Heidelberg 1872).

wenden. Eine weitere Begünstigung erfährt die Chloratbildung in den Hypochloritlaugen durch den Einfluß einer höheren Temperatur. Gay-Lussac hat ferner gezeigt, daß die Bildung von Chlorat aus Chlorlaugen in der Wärme unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff vor sich geht und daß letztere mit dem Überschuß an Basis nahezu regelmäßig zunimmt. Außerdem wird der Sauerstoffverlust durch gewisse Stoffe wie Braunstein oder braunes Kupferoxyd gefördert.

Die günstigsten Bedingungen, welche zur Bildung der Chorate führen, faßt Gay-Lussac wie folgt zusammen: »Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis muß man also verhindern, daß sich die Temperatur vor dem Punkt der Sättigung mit Chlor zu sehr erhöht; man muß die Auflösung schwach mit Chlor übersättigen und sich selbst überlassen oder bis 80 bis 100° erhitzen.«

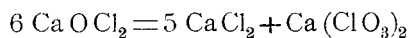
Es ist äußerst bemerkenswert, daß Gay-Lussac gelegentlich der Untersuchung der Verbindungen des Chlors mit den Basen (1842) das Gesetz des stufenweisen Verlaufes der chemischen Reaktionen präzise ausgesprochen und dessen Allgemeingültigkeit — vielleicht als erster — dargetan hat. So sagt Gay-Lussac:¹ »Die allgemeine Regel ist folgende: Allemal, wo sich mit den nämlichen Elementen verschiedene, ungleich beständige Verbindungen bilden können, die aber alle unter den nämlichen gegebenen Umständen bestehen können, wird sich die weniger stabile zuerst erzeugen. Wenn die Bedingungen sich ändern und sie sich nicht mehr erhalten, so folgt ihr die unmittelbar beständigere Verbindung u. s. f., bis man zu einer sehr beständigen Verbindung gelangt...«²

¹ Lieb. Ann., 43, 183 (1842).

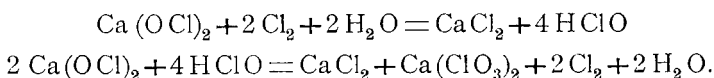
² Weiters bemerkt Gay-Lussac: »Chlor und Kâli bilden also chlorig-saures (nach der neueren Bezeichnung unterchlorigsaures) Salz und Chlorkalium in niederer Temperatur; das chlorigsaure Salz verwandelt sich in chlorsaures in höherer Temperatur, das chlorsaure in überchlorsaures und dieses endlich in Sauerstoff und Chlorkalium. Ebenso bilden Schwefel und Phosphor in Berührung mit einer alkalischen Base zuerst unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz und später schwefelsaures und phosphorsaures.« — Ein

Ein anderer Faktor, der den Zerfall der Hypochlorite und der unterchlorigen Säure herbeiführt, ist die Belichtung (Balard, Gay-Lussac, Grouvelle, Morin, Fordos, Gélis, Williamson u. a.). Auch dieser Zerfall ist von einer Sauerstoffentwicklung begleitet, welche nach A. Riche¹ um so größer ist, je mehr überschüssiges Kali in der Lösung sich vorfindet.

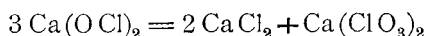
Die zufolge eines Chlorüberschusses stattfindende und von Gay-Lussac zuerst beobachtete Zersetzung der Hypochlorite wurde auch von G. Lunge² wahrgenommen. Letzterer macht darauf aufmerksam, daß die Umwandlung des Chloralkales nach



nur bei Gegenwart eines Überschusses von Chlor vollständig und ohne erhebliche Sauerstoffentwicklung vor sich geht, obwohl das neue Chlor gar nicht in der Reaktionsgleichung erscheint. G. Lunge und L. Landolt³ möchten die entsprechende Reaktion als am wahrscheinlichsten folgendermaßen verlaufend auffassen:



Jene beiden Gleichungen geben als Bruttoreaktion den Vorgang:



Wesentlich anders wurde viel später die Wirkung des überschüssigen Chlors von F. Oettel⁴ aufgefaßt, welcher, wahrscheinlich ohne die Arbeiten von Gay-Lussac und Lunge

anderer bedeutsamer Vorläufer des Stufensatzes findet sich, worauf C. Engler und J. Weißberg (Kritische Studien über Autoxydation [Braunschweig 1904], 1) aufmerksam machen, bei C. F. Schönbein, Journ. prakt. Chem., 55, 9 (1852) und 105, 228 (1868).

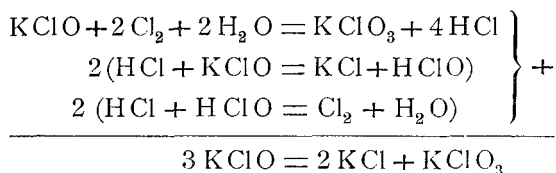
¹ Compt. rend., 65, 580 (1867).

² G. Lunge, Soda-Industrie II (Braunschweig 1878), 890.

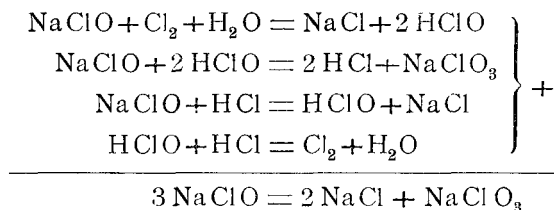
³ Chem. Industrie, 8, 337 (1885).

⁴ Zeitschr. Elektrochem., 1, 360 (1895).

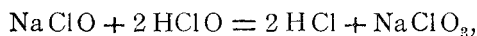
zu kennen, die jedenfalls unrichtige Annahme traf, daß die Hypochlorite durch Chlor zu Chloraten oxydiert werden:



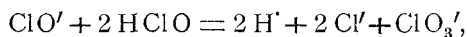
Präzisiert man hingegen die von Lunge und Landolt gegebene Gleichung, so kann dieselbe, wenn man der Einfachheit halber vom Natriumhypochlorit ausgeht, in folgende Zwischenreaktionen zerlegt werden:



Der mehr oder weniger vollständige Verlauf der ersten Reaktion, welcher bereits von Gay-Lussac¹ angenommen wurde, ergibt sich aus dem vor einiger Zeit von A. A. Jakowkin² untersuchten Chlorhydrolysegleichgewichte und dem schwachen Säurecharakter der unterchlorigen Säure,³ aus welchem auch die dritte Reaktion hervorgeht. Der Verlauf der vierten Reaktion wurde schon vor Balard⁴ festgestellt. Die die Bildung von Chlorat verursachende Reaktion wäre hernach



beziehungsweise



¹ Vergl. L. Gmelin-K. Kraut, Handbuch I, 2, 360 (Heidelberg 1872).

² Zeitschr. physik. Chem., 29, 613 (1899).

³ F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektrochem., 8, 923 (1902); ferner J. Sand, Zeitschr. physik. Chem., 48, 610 (1904).

⁴ Lieb. Ann., 14, 181 (1835).

oder die Wechselwirkung der freien (undissoziierten) unterchlorigen Säure und ihres Salzes (Anions).

Das Lunge-Landolt'sche Schema führt demnach auf eine Beobachtung zurück, welche schon 1834 von A. J. Balard¹ gemacht wurde: »Konzentrierte unterchlorige Säure verbindet sich mit starken Basen, seien sie fest oder aufgelöst, unter starker Erhitzung, welche, wenn sie zu heftig eintritt, das unterchlorigsaure Salz in chlorsaures Salz und Chlormetall zerfallen macht. Dies geschieht um so schneller, wenn die Säure im Überschuß vorhanden ist, während ein Überschuß an Base die Zersetzung verhindert. Man muß daher (wenn Hypochlorite dargestellt werden sollen) die Säure zum Alkali gießen und das Gefäß nach jedem neuen Zusatz abkühlen«. »Findet bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregeln Zersetzung (Chloratbildung) statt, so entwickelt sich dabei, wenn die Basis im Überschuß war, Sauerstoffgas und wenn die Säure vorherrschte, neben jenem auch Chlorgas.«²

Im Jahre 1882 hatte Julius Thomsen³ die Tatsache konstatiert, daß sowohl die Lösungen der unterchlorigen Säure als auch die mit einem Überschuß an Natronhydrat versetzten Hypochloritlösungen hinreichend beständig sind. »Dagegen zersetzen Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, wenn ein Überschuß der Säure zugegen ist, sich so schnell, daß man die Zersetzung von Stunde zu Stunde beobachten kann.«

Es hat so den Anschein, als ob die undissoziierte unterchlorige Säure ihr eigenes Anion oxydieren würde. Letzteres würde hernach als Reduktionsmittel, die undissoziierte Säure als Oxydationsmittel fungieren. Die Annahme, daß, sobald

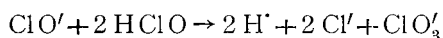
¹ Lieb. Ann., 14, 298 (1835).

² Es ist sehr auffallend, wie häufig die Chloratbildung von einer Sauerstoff- oder Chlorentwicklung begleitet wird. Den späteren Darlegungen vorgreifend, sei gleich hier bemerkt, daß letztere Erscheinung nicht dafür spricht, daß die Bildung von Sauerstoff oder Chlor Nebenreaktionen sind, sondern daß es sich um verschiedene Wirkungen derselben Ursache zu handeln scheint.

³ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen II, 123 (Leipzig 1882); ferner J. Thomsen, Journ. prakt. Chem., 59, 244 (1899).

eine Säure als oxydierendes Agens tätig ist, von reaktionsmechanistischem Standpunkte deren undissoziierter Anteil als Oxydationsmittel aufzufassen ist, wurde später von verschiedenen Chemikern unter anderen bei der salpetrigen Säure,¹ Chlorsäure,² Salpetersäure,³ Überchlorsäure⁴ und Übermangansäure⁵ getroffen.

Die quantitative Untersuchung der von Balard, Gay-Lussac, Lunge, Thomsen und Landolt festgestellten Reaktionen des Hypochlorites verdanken wir F. Foerster und seiner Schule.⁶ Die zeitliche Verfolgung des Verlaufes der Chloratbildung ergab eine Reaktion erster Ordnung und die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der ersten Potenz der Konzentration von ClO' und der zweiten Potenz der Konzentration von HClO . Die Konzentrationen der Reaktionsgemische wurden derart gewählt, daß von einer Änderung der Dissoziationsverhältnisse während der Reaktion abgesehen werden konnte. Es erschien somit der Mechanismus der Chloratbildung durch die Gleichung



festgelegt. Die Wirkung des freien Chlors in den Lösungen der Hypochlorite führte F. Foerster, ähnlich wie Gay-Lussac und Lunge und Landolt, auf die durch Chlorhydrolyse entstehende freie HClO zurück.

Weniger leicht gelang F. Foerster die Deutung der Beschleunigung, welche die Chloratbildung (unter bestimmten Verhältnissen) durch Chloride erfährt. Diese Wirkung der Chlormetalle wurde bereits von Gay-Lussac⁷

¹ W. Biltz und W. Gahl, *Zeitschr. Elektrochem.*, *11*, 409 (1905).

² E. Davidsohn, *Zeitschr. angew. Chem.*, *18*, 1047 (1905).

³ W. Ostwald, *Grundl. anorg. Chem.*, 326 (Leipzig 1900).

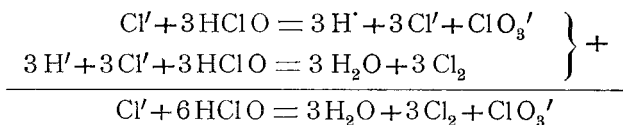
⁴ W. Ostwald, *Grundl. anorg. Chem.*, 226 (Leipzig 1900).

⁵ R. Ehrenfeld, *Zeitschr. anorg. Chem.*, *33*, 117 (1903).

⁶ F. Foerster und F. Jorre, *Journ. prakt. Chem.*, *59*, 53 (1899); F. Foerster, *Journ. prakt. Chem.*, *63*, 141 (1901); vergl. auch F. Foerster, *Elektrochemie* (Leipzig 1905), 347 ff. aus G. Bredig, *Handbuch der angew. physik. Chem.*, Band 1.

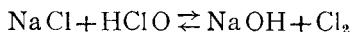
⁷ *Lieb. Ann.*, *43*, 178, Fußnote* (1842).

und A. W. Williamson¹ beobachtet. Zunächst nahmen F. Foerster und F. Jorre² an, daß die unterchlorige Säure ebenso wie auf Hypochloritanion auch auf Chloranion oxydierend wirken könnte, für welchen Vorgang sie die Gleichungen



aufstellten. Die Auffassung des Vorganges in diesem Sinne wurde von Foerster³ wieder aufgegeben, indem er annahm, daß es vielleicht nicht der Natur des Vorganges entspräche, wenn man versucht, ihn in Teilvorgänge aufzulösen.

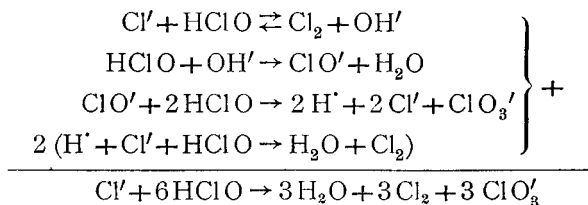
Im Gegensatz zum Foerster'schen Schema wies W. v. Tiesenholt⁴ darauf hin, daß die Wirkung der Chloride auf unterchlorige Säure auf das Gleichgewicht



zurückzuführen sei, was von Foerster⁵ zunächst in Abrede gestellt wurde. Später schlossen sich jedoch F. Foerster und E. Müller⁶ der v. Tiesenholt'schen Meinung an, indem sie für die Reaktion



das folgende Reaktionsschema annahmen:



¹ Lieb. Ann., 54, 141 (1845).

² L. c. 85.

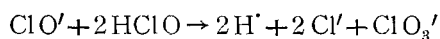
³ L. c. 162.

⁴ Journ. prakt. Chem., 63, 30 (1901); vergl. ferner W. v. Tiesenholt, Journ. prakt. Chem., 65, 512 (1902) und 73, 301 (1906).

⁵ Journ. prakt. Chem., 63, 165 (1901).

⁶ Zeitschr. Elektrochem., 8, 921 (1902).

Foerster führt also alle die Chloratbildung veranlassenden Umstände (bestimmte Azidität, Chlorüberschuß in Hypohalogenitlösungen, Chlorion in den Lösungen der unterchlorigen Säure) auf den Verlauf der Reaktion



zurück. H. Kretzschmar¹ und F. Foerster und K. Gyr² haben hernach versucht, die Gültigkeit des analogen Reaktionschemas auch für den Zerfall der Hypobromite und für die entsprechende Reaktion der Hypojodite darzutun.

Über die Geschwindigkeit der Jodatbildung in alkalischer Lösung hat zuerst A. Schwicker³ Messungen angestellt, welche eine Reaktion zweiter Ordnung erkennen ließen. Eine Anzahl von Versuchen über den Zerfall der Hypobromite und Hypochlorite in alkalischer Lösung liegen von J. Bhaduri,⁴ C. Graebe⁵ und H. Kretzschmar⁶ vor. F. Foerster hielt es zunächst für sehr wahrscheinlich, daß auch unter diesen Verhältnissen die Halogenatbildung nach dem Schema $\text{XO}' + 2\text{HXO} \rightarrow 2\text{HX} + \text{XO}_3'$ vor sich geht.⁷ Später mußten F. Foerster und E. Müller allerdings zugeben, daß in stark alkalischer Lösung die Reaktion der Hypohalogenite einstweilen nur durch die Gleichung $3\text{XO}' \rightarrow 2\text{X}' + \text{XO}_3'$ wiedergegeben werden könne.⁸ Dieser Annahme schloß sich auch H. Kretzschmar an, nachdem er gefunden hatte, daß die Bromatbildung

¹ Zeitschr. Elektrochem., 10, 789 (1904); vergl. auch H. Pauli, Zeitschr. Elektrochem., 3, 474 (1897).

² Zeitschr. Elektrochem., 9, 1 und 75 (1903); vergl. auch K. Gyr, Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien und über die Elektrolyse des Jodkaliums, Dissertation, Zürich 1902.

³ Zeitschr. physik. Chem., 16, 303 (1895). Bei Gegenwart überschüssigen Jodes hat Schwicker eine Reaktion dritter Ordnung gefunden. Aus diesen seinen Versuchen berechnet aber A. A. Noyes (Zeitschr. physik. Chem., 18, 118 [1895]) eine Reaktion erster Ordnung.

⁴ Zeitschr. anorg. Chem., 13, 385 (1897).

⁵ Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 2753 (1902).

⁶ Zeitschr. Elektrochem., 10, 789 (1904).

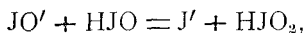
⁷ Journ. prakt. Chem., 63, 154 (1901).

⁸ Zeitschr. Elektrochem., 8, 923, Fußnote (1902).

mit zunehmender Alkalinität schließlich wieder eine Geschwindigkeitszunahme erfährt.¹

Eine eingehende Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Hypojoditreaktion wurde erst von E. L. C. Forster² vorgenommen. Es ergab sich bei konstanten Konzentrationen von J' und OH' eine Reaktion zweiter Ordnung, die direkte Proportionalität der Geschwindigkeit mit der ersten Potenz von J' und die verkehrte Proportionalität mit der ersten Potenz der Konzentration von OH' . Forster ist darum der Ansicht, daß es notwendig sei, sowohl das Foerster'sche Schema $JO' + 2HJO \rightarrow 2HJ + JO'_3$ als auch die alte und von Schwicker adoptierte Gleichung $3KJO = 2KJ + KJO_3$ fallen zu lassen und durch eine Gleichung zu ersetzen, deren linksseitige Glieder $JO' + HJO + J'$ wären.

Die zweite Ordnung der Hypojoditreaktion wurde in jüngster Zeit durch E. Brunner³ nach einer sehr originellen Methode neuerdings erwiesen. Letzterer nimmt auf Grund seiner Versuche an, daß die Hypojoditreaktion nach dem Schema



also unter primärer Bildung von Jodit, vor sich gehe. Dieser Mechanismus gibt freilich keine Rechenschaft von der Beschleunigung der Reaktion durch Jodion, weshalb E. Brunner glaubt, daß obige Gleichung nochmals zu zerlegen sei.

Überblickt man sämtliche für die Reaktionen der Hypohalogenite als wahrscheinlich gemachten Reaktionsschemata, so muß zugegeben werden, daß kein Schema die zahlreichen experimentell festgelegten Tatsachen, die bei den Reaktionen der Hypohalogenite, der unterhalogenigen Säuren und der Halogene beobachtet werden können, befriedigend zum Ausdruck bringt und daß für verschiedene Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionsmechanismen angenommen werden müssen, welche untereinander in keinerlei Zusammenhang

¹ Zeitschr. Elektrochem., 10, 793 (1904).

² Journ. of Physic. Chem., 7, 640 (1903).

³ Zeitschr. physik. Chem., 56, 321 (1906).

stehen. Der Satz »natura non facit saltus« muß aber auch für die Reaktionen und das Verhalten der Hypohalogenite zutreffend sein. Sämtliche bei den Reaktionen der Halogene und der Hypohalogenite zu beobachtenden Erscheinungen und Tatsachen einheitlich darzustellen und sie auf ein allgemein gültiges Reaktionsschema zurückzuführen, soll die Aufgabe dieser und der folgenden Abhandlungen sein.

Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium.

C. F. Schönbein¹ hat im Jahre 1861 nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Jod auf Alkalilauge, ganz analog wie bei den Halogenen Chlor und Brom, zunächst Hypojodite gebildet werden. Daß sich ferner Hypojodite ähnlich den Hypochloriten und Hypobromiten bei der Einwirkung von Jod auf Kalk, Magnesia, Quecksilberoxyd und anderen Basenoxyden wenigstens vorübergehend bilden, wurde von anderen Forschern dargetan.² Die Darstellung der unterjodigen Säure in saurer Lösung ist zuerst E. Lenssen und J. Löwenthal³ gelungen. Die Möglichkeit der vorübergehenden Bildung von unterjodiger Säure bei der Einwirkung von Jodsäure auf Jodwasserstoff wurde von C. Meinecke⁴ ausgesprochen. Später wurde auf Grund eigener Versuche und der bereits vorhandenen kinetischen Untersuchungen⁵ von mir⁶ und fast gleichzeitig von

¹ Journ. prakt. Chem., 34, 385 (1861).

² Koene, Pogg. Ann., 66, 302 (1845); E. Lippmann, Compt. rend., 63, 968 (1866); Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 1773 (1874); Berthelot, Ber. der Deutschen chem. Ges., 10, 900 (1877); Schwicker, Chem. Zeitung, 15, 630 (1891); Seliwanow, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 985 (1893) und 27, 1012 (1894); Lunge und Schoch, Ber. der Deutschen chem. Ges., 15, 1883 (1882); van Deventer und van't Hoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 7, 35 (1888); Gay-Lussac nach Gmelin-Kraut's Handbuch II, 1, 464 (1886); Taylor, Chem. News, 75, 97 (1897); 76, 17 und 27 (1897); Journ. Chem. Soc., 77, 725 (1900); J. Walker und S. A. Kay, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 21, 236 (1896) nach Chem. Centralbl., I, 537 (1897); Péchard, Compt. rend., 128, 1453 (1899); Orton und Blackman, Journ. Chem. Soc., 77, 830 (1900).

³ Journ. prakt. Chem., 86, 216 (1862).

⁴ Chem. Zeitung, 19, 2 (1895).

⁵ Literatur siehe bei W. Bray.

⁶ Chem. Zeitung, 29, 550 (1905).

W. Bray¹ zeigt, daß ganz allgemein bei der Oxydation von Jodwasserstoff zu Jod und bei der Reduktion von Jod zu Jodion die primäre Bildung von unterjodiger Säure anzunehmen ist.

Daß das Verhalten der Hypojodite weit weniger bekannt ist als das der Hypochlorite und Hypobromite, ist darauf zurückzuführen, daß erstere außerordentlich rasch in Jodid und Jodat zerfallen. Den raschen Verlauf der Reaktion kann man nach dem Verschwinden der Farbe der aus Jod und Alkali entstehenden Laugen, welche zufolge des Hypojoditgehaltes grünlichgelb bis goldgelb gefärbt erscheinen, und nach der Abnahme des den Hypojoditen eigentümlichen, Geruches nach Jodoform² beurteilen. Die Geschwindigkeit der Jodatbildung,

¹ Zeitschr. physik. Chem., 54, 463 (1906). Ich will diese Gelegenheit benutzen, um eine Notiz Bray's richtigzustellen. Herr Bray bemerkt in einer Fußnote auf Seite 497, daß »einige meiner Resultate nicht einwandfrei sind, weil ich nicht berücksichtigt habe, daß nach Mylius (Ber. der Deutschen chem. Ges., 20, 688 [1887]) die Gegenwart von J' für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist«. Das ist nicht richtig. Daß ich die Arbeit von Mylius berücksichtigt habe, geht zunächst daraus hervor, daß ich dieselbe zitierte. Ferner habe ich gezeigt, daß eine Lösung von Jod, welche zufolge der eingetretenen Hydrolyse des Jodes mit Stärke keine Blaufärbung gibt, letztere erscheinen läßt, wenn durch Zusatz von Jodkalium, Thiosulfat oder von Salzen wie Natriumacetat und Natriumsulfat, welche die Wasserstoffionkonzentration in der Lösung verringern, der Zerfall der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure bewirkt wird. Ich bemerkte hiezu wörtlich: »Hiemit ist die von Meinecke (Chem. Zeitung, 18, 157 [1894]) festgestellte Wirkung der von ihm untersuchten Salze« — hieher gehört auch das von Mylius angeführte Jodkalium — »auf die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion erklärt und auf den Zerfall der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure zurückgeführt.« Ich glaube, damit nicht nur die Angaben von Mylius berücksichtigt, sondern auch gezeigt zu haben, warum Jodion für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist.

² Was den Geruch der Hypojodite nach Jodoform anbelangt, so haben es vor vielen Jahren G. Lunge und R. Schoch (Ber. der Deutschen chem. Ges., 15, 1888 [1882]) dahingestellt sein lassen wollen, ob derselbe sowohl der unterjodigen Säure als dem Jodoform zukommt oder aus der ersteren durch Spuren von organischen Substanzen Jodoform gebildet wird oder nicht vielmehr das Jodoform nach unterjodiger Säure riecht, indem Spuren des ersteren sich unter Bildung von unterjodiger Säure zersetzen, was wohl nicht sehr wahrscheinlich, aber doch nicht undenkbar ist. Im Gegensatz hiezu habe ich an anderer Stelle (Chem. Zeitung, 29, 550 [1905]) der Vermutung Raum gegeben, daß der Geruch nach Jodoform eine wesentliche Eigenschaft der unterjodigen Säure ist. Herr Prof. Lunge teilt mir nunmehr brieflich mit, daß er heute

welche in konzentrierten Lösungen sehr groß ist, läßt sich jedoch bei hinreichend verdünnten Lösungen bequem messen. Schon dieser Umstand allein spricht dafür, daß der Zerfall der Hypojodite in Jodid und Jodat eine Reaktion höherer als erster Ordnung sein muß, was durch die Messungen von A. Schwicker,¹ E. L. C. Forster² und Erich Brunner³ bestätigt wurde.

Die folgenden Versuche wurden derart ausgeführt, daß die entsprechenden Mengen von Natronlauge und Jodjodkaliumlösung zunächst auf die Temperatur der Thermostaten gebracht und hierauf vermischt wurden. Zur Bestimmung des Hypojodits neben Jodat wurde — mit einigen Modifikationen⁴ — nach der Methode von Penot⁵ verfahren, indem eine Probe des Reaktionsgemisches mit einer gemessenen und überschüssigen Menge natriumbikarbonatalkalischer $\frac{1}{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung versetzt, mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Kohlensäure neutral gemacht wurde. Der Überschuß an arseniger Säure wurde nach Zusatz von Stärke mit $\frac{1}{30}$ Normal-Jodjodkaliumlösung zurückgemessen. Mit Berücksichtigung der Versuche von W. A. Puckner⁶ war es geboten, die Flüssigkeit vor dem Titrieren mit Jod zu verdünnen und mit Kohlensäure vollständig zu sättigen. Um letzteres zu erreichen, erwies es sich als das zweckmäßigste, einen raschen Strom von Kohlensäure mit Hilfe eines kapillar ausgezogenen Rohres einzuleiten.

meiner Ansicht nicht nur beistimmt, sondern auch ein neues Argument hinzufügen will, indem er darauf aufmerksam macht, daß Jodoform im kompakten Zustande wenig und jedenfalls ganz anders riecht wie jene kleinen Mengen Jodoform, die sich bei Operationen und aus den Verbänden in der feuchten Luft verbreiten und die sich im Zustande der unter Bildung von unterjodiger Säure vor sich gehenden Zersetzung befinden mögen.

¹ Zeitschr. physik. Chem., 16, 303 (1895).

² Journ. of Physical Chem., 7, 640 (1903).

³ Zeitschr. physik. Chem., 56, 321 (1906).

⁴ Nach K. J. P. Orton und W. L. Blackman, Proc. Chem. Soc., 16, 103 (1900).

⁵ Bull. Soc. ind. de Mulhouse, 1852, Nr. 118, nach L. L. de Koninek, C. Meineke und A. Westphal, Mineralanalyse, II, 342 (1904),

⁶ Separatabdr. v. d. 25. Jahresversammlung d. Amer. Pharm. Ges., 1 (1905) nach Chem. Cent., I, 1185 (1905).

Der Zeitpunkt der Absättigung konnte nur abgeschätzt werden¹ und um den dadurch möglichen Fehler zu kompensieren, wurde bei der Bestimmung des wechselseitigen Wirkungswertes von Arsenigsäure- und Jodlösung derart verfahren, daß erstere mit der gleichen Menge Natronlauge und Jodkalium versetzt und denselben Operationen unterworfen wurde.

Zur Feststellung der Reaktionsordnung wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten nach den »über ein Intervall integrierten Formeln« berechnet. Es muß für eine Reaktion erster Ordnung der Ausdruck

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2},$$

für eine solche zweiter Ordnung

$$k_2 = \frac{c_1 - c_2}{(t_2 - t_1) c_1 c_2}$$

und für eine Reaktion dritter Ordnung der Ausdruck

$$k_3 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} \right\}$$

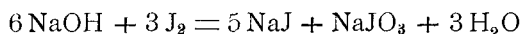
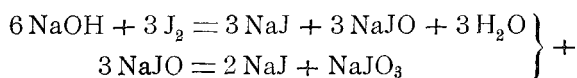
konstante Werte liefern, wenn mit c_1 und c_2 je zwei aufeinander folgende Werte der variablen Konzentration c und mit t_1 und t_2 die zugehörigen Zeiten bezeichnet werden. Auf die Vorteile, welche diese Art der Berechnung der Koeffizienten gegenüber der sonst üblichen Berechnung nach den von Null an integrierten Formeln bietet, hat vor kurzem E. Brunner² hingewiesen.

¹ Das von S. MetzI (Zeitschr. anorg. Chem., 48, 156 [1905]) angewandte Mittel — Versetzen mit einer Spur festen Phenolphthaleins und Einleiten von CO_2 bis zum Verschwinden der Rosafärbung — versagt bei konzentrierteren Laugen vollständig. Die Entfärbung tritt ein, obwohl die Reaktion der Lösung noch stark alkalisch ist. Verwendet man hingegen mehr Phenolphthalein, so tritt zwar die Entfärbung erst bei gehöriger Neutralisation ein, das zugesetzte Phenolphthalein verursacht aber einen Mehrverbrauch an Jod.

² Zeitschr. physik. Chem., 56, 338 (1906). Ich will bemerken, daß ich bereits vor einigen Jahren auf die Zweckmäßigkeit der »Intervallformel« auf-

Die an der Spitze eines jeden Versuches angeführte Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bezieht sich auf Grammformelgewichte pro Liter der Lösung. Die Zeit t ist in Minuten und die Temperatur τ in Graden Celsius angegeben. Zur Zeit des Mischens war die Reaktionslösung jodometrisch $\frac{1}{100}$ normal. Zu den einzelnen Titrationsen wurden dem Gemische 200 cm^3 entnommen und jede Probe wurde mit 20 cm^3 der $\frac{1}{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung fixiert. Die Konzentrationen c sind demnach in Kubikzentimetern $\frac{1}{30}$ Normal-Jodlösung pro 200 cm^3 des Reaktionsgemisches ausgedrückt.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Konzentration des Jodions und des Hydroxylions »konstant« gehalten, d. h. mindestens zehnmal¹ so groß gewählt als jene Konzentrationsänderungen, welche sich zufolge des Reaktionsverlaufes ergeben können. Im Sinne der Reaktionsgleichungen



mußten demnach auf $0\cdot005\text{ J}_2$ mindestens $0\cdot1\text{ NaOH}$ und $0\cdot0833\text{ KJ}$ in Verwendung kommen. Um den Einfluß der Jodionen und Hydroxylionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde bei den einzelnen Versuchen die Konzentration dieser »in konstantem Überschuß« gehaltenen Bestandteile des Reaktionsgemisches nach der Methode von Harcourt und Esson² variiert. Das während der Reaktion entstehende Jodat ist — wie Vorversuche gezeigt haben — ohne merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

merksam gemacht habe (Zeitschr. anorg. Chem., 42, 32 [1904]). Ohne Anwendung dieser Formel hätten die Untersuchungen über die Permanganatreduktion (A. Skrabal und J. Preiss, Wiener Monatsh. Chem., 27, 503 [1906]) kaum zu einem Resultate führen können.

¹ Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch, II, 2, 230, Leipzig, 1896.

² Journ. Chem. Soc., 20, 460 (1867). Über diese und andere Methoden der chemischen Kinetik siehe bei W. C. Bray, Journ. of phys. Chem., 7, 92 (1903) und ibid. 9, 573 (1905).

Von einer Variierung der Konzentration des Jodations wurde daher Abstand genommen.

1. Versuch.

22. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$ $0\cdot005 J_2 + 0\cdot5 NaOH + 0\cdot4 KJ$

t	c	cm^1	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	50·45	—	—	—
2	38·95	44·33	56·2	2·93
5	28·30	33·20	46·2	3·22
9	20·65	24·18	34·2	3·27
17	13·25	16·54	24·1	3·38
36	7·10	9·70	14·3	3·44
84	3·35	4·88	6·8	3·28

Mittelwert für $10^3 k_2 = 3\cdot25$.

2. Versuch.

22. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$ $0\cdot005 J_2 + 0\cdot5 NaOH + 0\cdot2 KJ$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	55·15	—	—	—
3	43·60	49·04	34·0	1·60
8	31·75	37·21	27·6	1·71
15	22·65	26·82	21·0	1·81
33	12·95	17·13	13·5	1·84
60	7·85	10·08	8·1	1·86
120	4·30	5·81	4·4	1·75

Mittelwert für $10^3 k_2 = 1\cdot76$.

¹ Auf die Bedeutung dieser Zahlenreihe wird später zurückgekommen werden.

3. Versuch.

20. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$ $0\cdot005 J_2 + 0\cdot25 NaOH + 0\cdot1 KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	54·00	—	—	—
7	33·35	42·44	29·9	1·64
18	20·05	25·86	20·1	1·81
33	12·85	16·05	12·9	1·86
59	7·95	10·11	8·0	1·85
113	4·45	5·95	4·7	1·83

Mittelwert für $10^3 k_2 = 1\cdot80.$

4. Versuch.

20. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$ $0\cdot005 J_2 + 0\cdot5 NaOH + 0\cdot1 KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	61·15	—	—	—
2	56·55	58·81	17·0	0·67
8	44·60	50·22	17·2	0·79
18	31·85	36·83	14·6	0·90
35	21·05	25·89	10·6	0·95
68	12·55	16·26	6·8	0·97
125	7·55	9·73	3·9	0·93

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0\cdot868.$

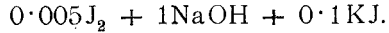
5. Versuch.

21. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$ $0\cdot005 J_2 + 1 NaOH + 0\cdot2 KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	60·95	—	—	—
4	51·30	55·92	18·7	0·77
10	40·00	45·30	18·0	0·92
21	27·95	33·44	14·2	0·98
41	17·85	22·33	9·7	1·01
81	10·65	12·79	5·6	0·95
133	7·15	8·73	3·3	0·88

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0\cdot919.$

6. Versuch.

21. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ 

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	62·35	—	—	—
6	52·70	57·32	12·2	0·490
13	44·20	48·26	12·7	0·521
64	19·70	29·51	6·9	0·552
106	13·55	16·34	3·9	0·548
168	9·40	11·28	2·6	0·526

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 527$.

Die Werte k_2 zeigen die geringsten Abweichungen vom Mittelwerte. Der Zerfall der Hypojodite in Jodid und Jodat bei konstanter Jodion- und Hydroxylionkonzentration ist also eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Werte von k_2 sind von der Wahl der Konzentrationseinheit, in unserem Falle vom Titer der angewandten $\frac{1}{30}$ Normaljodlösung abhängig. Da letzterer während der drei Tage, während welcher die Versuche ausgeführt wurden, als genügend konstant angenommen werden darf, so sind die Versuche 1 bis 6 untereinander vergleichbar. Der Vergleich ergibt, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung der ersten Potenz der Jodionkonzentration direkt und der ersten Potenz der Konzentration der Hydroxylionen verkehrt proportional ist.

Es ist also

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= k_2 [Na JO]^2 \\ &= K \frac{[J']}{[OH']} [Na JO]^2 \end{aligned} \quad (*)$$

oder

$$k_2 [OH'] [J']^{-1} = K = \text{konstant.}$$

Nachstehende Übersicht zeigt, daß die Konstanz der K -Werte noch hinreichend ist. Während das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ auf den achtfachen Wert ansteigt, ändert sich der Wert von K bloß um das 1·3-fache.

Übersicht I.

Versuch	$[\text{OH}']$	$[\text{J}']$	$\frac{[\text{OH}']}{[\text{J}']}$	$10^3 k_2$	$10^3 K$	C_{111} für k_2 Maximum 1
1	0·5	0·4	1·25	3·25	4·07	9·70
2	0·5	0·2	2·5	1·76	4·41	10·08
3	0·25	0·1	2·5	1·80	4·49	16·05
4	0·5	0·1	5·0	0·868	4·34	16·26
5	1·0	0·2	5·0	0·919	4·59	22·33
6	1·0	0·1	10·0	0·527	5·27	29·51

Dasselbe Resultat ergaben die Versuche von E. L. C. Forster.² Will man obige, nach der Intervallformel berechneten Koeffizienten mit denjenigen Forster's, die nach der von Anfang an integrierten Formel berechnet wurden, vergleichen, so ist zu berücksichtigen, daß erstere gegen Störungen und Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf weit empfindlicher sind.³

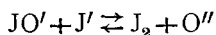
Betrachtet man die erhaltene kinetische Gleichung (*), so ist vor allem die Beschleunigung auffallend, welche die in alkalischer Lösung verlaufende Hypojoditreaktion durch Jodion erfährt. Diese Beschleunigung steht nicht im Einklange mit der von F. Foerster gegebenen Theorie und findet auch

¹ Auf die Zahlen dieser Kolonne wird später verwiesen werden.

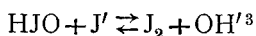
² Journ. Physical Chem., Z, 646 (1903). Die Versuche mußten aber wiederholt werden in erster Linie mit Rücksicht darauf, daß Forster oft nur 30% des Reaktionsverlaufes beobachtete, während ich aus Gründen, die sich aus den weiteren Darlegungen ergeben werden, den Reaktionsverlauf zu einem weit größeren Bruchteil verfolgen mußte.

³ Darin liegt, wie weiter unten gezeigt werden wird, der Hauptvorteil in der Anwendung der Intervallformel.

nach dem Reaktionsschema von E. Brunner keine Erklärung. Die Art der Wirkung der Jodide auf Jodlaugen wurde bereits von C. F. Schönbein¹ festgestellt. In einem Kapitel, welches die Überschrift »Über das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen« trägt, zeigt dieser klassische Beobachter, »daß schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluß auf das Verhalten des Jods gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht, daß ersteres innerhalb gewisser Grenzen gegen die Einwirkung des Alkalis geschützt wird«. »Ein aus 10 g Jodwasser und ebensoviele Kleister bestehendes Gemisch, welches durch vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt worden, bläut sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf das tiefste und entfärbt man nun das Gemisch abermals mittels Kalilösung, so ist hievon um so mehr notwendig, je größer die Menge des zugefügten Jodsalzes.« Im Sinne der modernen Nomenklatur handelt es sich also um das Gleichgewicht



oder mit Rücksicht darauf, daß die Hypojodite als Salze einer sehr schwachen Säure² auch in stark alkalischer Lösung weitgehend der Hydrolyse unterliegen, um das Gleichgewicht



Die Menge des freien Jods in Laugen haben später E. Péchard⁴ und vor kurzem C. M. van Deventer⁵ zu messen versucht. Letzterer beurteilte den Gehalt der Jodlaugen an freiem Jod nach der Stärke der Färbung, die damit geschütteltes Chloroform annimmt.

¹ Journ. prakt. Chem., 84, 393 (1861).

² Über die mutmaßliche Stärke der unterjodigen Säure siehe bei F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektrochem., 9, 1 (1903).

³ R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektrochem., 11, 293 (1905).

⁴ Compt. rend., 128, 1453 (1899).

⁵ Chem. Weekblad, 2, 135 (1905) nach Chem. Cent., I, 990 (1905).

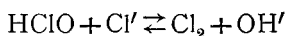
Wurde eine Probe der Reaktionslösungen der Versuche 1 bis 6 mit Stärkelösung versetzt, so ergab sich zunächst keine Blaufärbung. Wurde noch ein Kriställchen Jodkalium hinzugefügt und die Auflösung desselben ruhig abgewartet, so zeigte sich am Boden des Proberöhrchens deutliche Jodreaktion, welche beim Durchschütteln wieder verschwand.

Eine Probe, mit Chloroform geschüttelt, ergab keine Färbung des letzteren, ein Zeichen, daß die Konzentration des freien Jods in den angewandten Reaktionsgemischen eine sehr geringe ist. Wurde aber einige Zeit abgewartet, so färbte sich die Chloroformschicht deutlich rosa. Beim Durchschütteln der beiden Schichten verschwand die Jodfärbung alsbald, um beim Stehenlassen nach einiger Zeit wieder zu erscheinen, ein Spiel, das sich so lange wiederholen ließ, als noch merkliche Mengen von Hypojodit in der Lösung vorhanden waren.

Wurden zwei Proben, die in Bezug auf OH' gleich, in Bezug auf J' verschieden konzentriert waren, mit Chloroform stehen gelassen, so färbte sich die Chloroformschicht, welche unter der jodkaliumreicheren Lösung stand, nicht nur intensiver als die Chloroformschicht der anderen Probe, sondern auch die endgültige Entfärbung des Chloroforms, welche mit dem Verschwinden des Hypojodits parallel läuft, trat früher in der mit mehr Jodkalium versetzten Probe ein.

Die Bildung der Jodate aus Hypojoditen scheint nach all dem über Jod als Zwischenprodukt zu verlaufen.

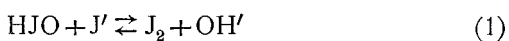
Die Beschleunigung, welche die Hypojoditreaktion in alkalischer Lösung durch Jodion erfährt, ist ganz analog und von derselben Natur wie die Förderung der Chloratbildung in Lösungen der unterchlorigen Säure durch Chloride. Auch letztere Reaktion verläuft, wie W. v. Tiesenholt¹ schon vor einiger Zeit vermutete, über Chlor. Im Anschluß an die Besprechung des Gleichgewichtes



¹ Journ. prakt. Chem. 63, 30 (1901); *ibid.* 65, 512 (1902); Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, 834 (1906) nach Chem. Cent., I, 320 (1906); Journ. prakt. Chem., 73, 301 (1906).

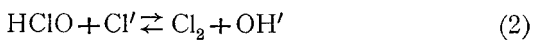
sagt v. Tiesenholt:¹ »In Wirklichkeit aber ist die Chlorentwicklung eine selbständige Reaktion, die gewöhnlich eine Oxydation der unterchlorigen Säure zu Chlorsäure oder Chlorat nach sich führen, unter speziellen Bedingungen aber auch selbständig vor sich gehen kann, ohne entsprechende Chloratbildung.«

In der alkalischen Lösung der Hypojodite kommt die Beschleunigung der Jodatbildung dadurch zu stande, daß das nach dem Gleichgewicht



gebildete Jod auf die im reichlichen Überschuß vorhandenen Hydroxylionen einwirken kann.

In der schwach sauren Lösung der unterchlorigen Säure kommt die Chloratbildung dadurch zu stande, daß die nach dem Gleichgewicht



sich bildenden Hydroxylionen auf das in hinreichendem Überschuß gleichzeitig entstehende Chlor reagieren können.

Die Sache läuft also in beiden Fällen auf folgende Frage hinaus: Wann reagieren Hydroxylionen auf freie Halogene unter Hypohalogenit- und wann unter Halogenatbildung? Die Antwort auf diese Frage habe ich an anderer Stelle² gegeben: Bei langsamen Reaktionen kann man stets die Bildung der beständigeren Endprodukte (Halogenid+Halogenat), bei rasch verlaufenden Vorgängen die Bildung der weniger beständigen (Halogenid+Hypohalogenit) beobachten.

Bei der Bildung der Jodate in den oben untersuchten Lösungen wird die langsame Reaktion dadurch möglich, daß die in reichlicher Menge vorhandenen Hydroxylionen auf die äußerst geringen Spuren des nach Gleichgewicht (1) sich bildenden Jodes einwirken können.

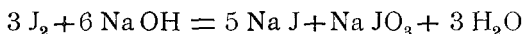
¹ Im Gegensatz zu der Foerster'schen Auffassung.

² Zeitschr. Elektrochem., 11, 653 (1905).

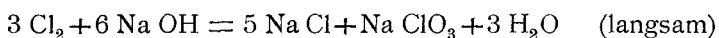
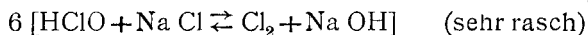
Bei der Chloratbildung wird die langsame Reaktion dadurch bedingt, daß die nach Gleichgewicht (2) frei werdenden Hydroxylionen sich mit den in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen ins Gleichgewicht setzen. Die dadurch zu stande gekommene Verringerung der Azidität veranlaßt unter Einwirkung auf das gleichzeitig gebildete Chlor die langsame Bildung von Chlorat.

Die Einwirkung von Halogen auf Hydroxylion unter Bildung von Halogenat hinkt der raschen Bildung von Halogen und Hydroxylion nach Gleichgewicht (1) und (2) nach und darum konnte v. Tiesenholt in den mit Chlornatrium versetzten Lösungen der unterchlorigen Säure durch rasches Abdampfen oder noch besser durch Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid das nach Gleichgewicht (3) gebildete Chlor und Alkali quantitativ nachweisen. Aus dem gleichen Grunde gelingt der Nachweis des freien Jods in den stark alkalischen Jodjodkaliumlaugen.

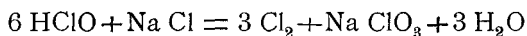
Der Unterschied zwischen der Reaktion der Hypojodite und der der unterchlorigen Säure besteht bloß darin, daß das nach Gleichgewicht (1) sich bildende Jod in der stark alkalischen Lösung eine große Menge von Hydroxylionen vorfindet, um quantitativ im Sinne der Gleichung



reagieren zu können. Das nach Gleichgewicht (2) aus unterchloriger Säure und Chlornatrium entstehende Chlor steht aber keinen hinreichenden Mengen Hydroxylion gegenüber und bleibt daher zum Teil unverändert in der Lösung zurück:

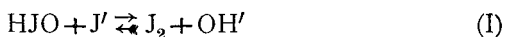


Addiert man beide Gleichungen, so ergibt sich als Bruttowirkung die Reaktion



deren Verlauf von F. Foerster und F. Jorre¹ quantitativ festgestellt wurde.

Nach dem soeben Vorausgeschickten haben wir für die Hypojoditreaktion folgendes kinetisches Schema anzunehmen:



Das Gleichgewicht (I) ist »linksseitig« oder praktisch ganz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung gelegen. Ferner herrscht nahezu Gleichgewicht in Bezug auf die Reaktion (I). Dann ist die zweite Reaktion geschwindigkeitsbestimmend und setzen wir vorläufig die Geschwindigkeit der ersten Potenz der Jodkonzentration proportional, so erhalten wir

$$-\frac{dc}{dt} = k [\text{J}_2].$$

Führen wir in die Gleichung den Wert für $[\text{J}_2]$ aus Gleichung [I]

$$[\text{J}_2] = k' \frac{[\text{HJO}] [\text{J}']}{[\text{OH}']}$$

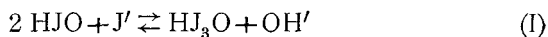
ein, so ergibt sich die Geschwindigkeit zu

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= k k' \frac{[\text{HJO}] [\text{J}']}{[\text{OH}']} \\ &= K \frac{[\text{HJO}] [\text{J}']}{[\text{OH}']} \end{aligned}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der experimentell gefundenen kinetischen Gleichung (*), wobei wir mit Rücksicht auf den äußerst schwachen Säurecharakter der unterjodigen Säure für $[\text{HJO}]$ die gemessene Konzentration c setzen wollen, so finden wir Übereinstimmung bis auf die Potenz der Hypojoditkonzentration.

¹ Journ. prakt. Chem., 59, 85 (1899). Vergl. ferner F. Foerster, *ibid.* 63, 162 (1901) und F. Foerster und E. Müller, *Zeitschr. Elektrochem.*, 8, 921 (1902).

Um die Übereinstimmung zu einer vollkommenen zu machen, müssen wir annehmen, daß sich an dem Gleichgewicht I noch ein zweites Molekül HJO beteiligt. Das Reaktionsschema ist dann folgendermaßen zu formulieren:



Führen wir in die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k [\text{HJ}_3\text{O}]$$

den Wert für $[\text{HJ}_3\text{O}]$ aus Gleichgewicht (I) ein, so erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dc}{dt} = K \frac{[\text{HJO}]^2 [\text{J}']}{[\text{OH}']} \quad (**)$$

ein Ausdruck, der mit den experimentell festgelegten Tatsachen im Einklange steht.

Die vorübergehende Bildung eines Körpers von der Formel HJ_3O wurde dabei ad hoc angenommen. Das intermediäre Auftreten desselben Stoffes bei der umgekehrten Reaktion, bei der Einwirkung von HJO_3 auf HJ in Gegenwart von überschüssigem Jod, haben die kinetischen Versuche von S. Dushman¹ wahrscheinlich gemacht. Aus den Angaben von S. Dushman geht hervor, daß er geneigt ist, diesem Körper, von welchem er voraussetzt, daß er in HJO und J_2 zerfällt, hypothetische Natur zuzuschreiben. Ich will bemerken, daß die Existenz der Verbindung HJ_3O in gelöstem Zustande bereits im Jahre 1862 von E. Lenssen und J. Löwenthal² unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Heute sind die schönen Versuche dieser beiden Forscher allerdings ganz in Vergessenheit geraten, ein Umstand, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß diese Versuche in den größeren

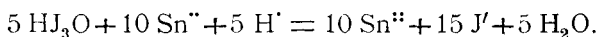
¹ Journ. Physical Chem., 8, 453 (1904).

² Journ. prakt. Chem., 36, 216 (1862).

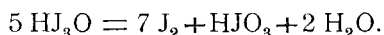
Hand- und Lehrbüchern¹ keine hinreichende Würdigung erfahren haben, was mit Rücksicht auf die Verlässlichkeit jener beiden scharfen Beobachter kaum gerechtfertigt erscheint.

Zum Verständnis des Folgenden ist es notwendig, auf die Natur und die Eigenschaften des Körpers HJ_3O etwas näher einzugehen. Durch Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Jodkalium mit Permanganat und Entfernen des Überschusses an letzterem mit Oxalsäure unter Kühlen haben Lenssen und Löwenthal eine klare gelbe Flüssigkeit erhalten, welche den für unterjodige Säure charakteristischen Geruch nach Jodoform (Safran) zeigt und mit Stärke keine Blaufärbung gibt. Bei dem Schütteln der Lösung mit Benzol findet Zersetzung statt. Das dabei gebildete Jod kann mit Benzol extrahiert werden, während in der wässerigen Schicht Jodsäure zurückbleibt. Die Lösung verhält sich also genau so wie eine Lösung von unterjodiger Säure.² Zur Analyse wurde eine Probe mit Zinnchlorür titriert. Eine andere Probe der Lösung wurde mit Benzol extrahiert und im wässerigen Rückstand wurde die gebildete Jodsäure mit Hilfe von Zinnchlorür bestimmt. Das Analysenergebnis entsprach der Formel HJ_3O .

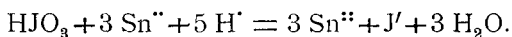
Direkte Titration:



Ausschütteln mit Benzol:



Titration des wässerigen Rückstandes:



Es muß sich also der Oxydationswert der ursprünglichen Lösung zu dem des nach dem Ausschütteln mit Benzol erhaltenen Rückstandes wie 10:3 verhalten. Lenssen und Löwenthal fanden das Verhältnis 10:3·36 und 10:2·83, im Mittel 10:3·09.

¹ Eine kurze Notiz findet man in Gmelin-Kraut's Handbuch, II, 2, 289 (1872).

² Vergl. A. Skrabal, Chem. Zeitung, 29, 550 (1905).

Es verhält sich der Körper HJ_3O wie eine lockere Verbindung von J_2 mit HJO . Nach den Versuchen von Lenssen und Löwenthal und nach denen von W. Bornemann¹ ergibt sich auch die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Verbindung HJCl_2O . Dann ist JCl als das Säurechlorid der unterjodigen Säure und JCl_3 als das Chlorid der Säure HJCl_2O aufzufassen. Das Verhalten von JCl und JCl_3 gegen Wasser entspricht ganz dieser Auffassung. Damit steht auch die Tatsache im Einklange, daß der Dampf von JCl_3 nach $\text{JCl} + \text{Cl}_2$, während die Lösung von JCl_3 in POCl_3 nach G. Oddo² nach $\text{JCl}_2 + \text{Cl}'$ dissoziiert.

Die Verbindung HJ_3O^3 ist ganz analog dem Trijodwasserstoff HJ_3 und soll aus diesem Grunde als »untertrijodige Säure« und ihre Salze als »Hypotriiodite« bezeichnet werden.⁴ Die Verbindung HJCl_2O , die unterdichlorjodige Säure, entspricht den gemischten Polyhalogenwasserstoffsäuren. Ebenso wie die Polyjodide aus J_2 und J' , muß sich die untertrijodige Säure immer dann bilden, wenn neben HJO freies Jod zugegen ist.

Es zeigt sich hier eine ziemlich weitgehende Analogie der Halogene mit der Gruppe des Schwefels. Die Polyjodide entsprechen den Polysulfiden, die untertrijodige Säure der Thioschwefelsäure und den Polythionsäuren.⁵

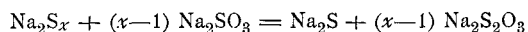
¹ Lieb. Ann., 189, 183 (1877).

² Gaz. chim. ital., 31, II, 151 (1901).

³ Lenssen und Löwenthal geben der Verbindung unter Zugrundelegung der Äquivalentgewichte die Anhydridformel J_3O . Nach der neueren Schreibweise wäre das Anhydrid J_6O das Jodsextantoxyd. Die Existenz dieses Oxydes in Lösung wird wahrscheinlich, wenn man mit R. Abegg und E. Abel (Zeitschr. Elektrochem., 10, 725 [1904]) annimmt, daß die unterhalogenigen Säuren in ihren Lösungen vorwiegend als Anhydride vorhanden sind.

⁴ Nach einem Vorschlag meiner Kollegen, der Herren L. Moser und O. Gamber.

⁵ Ähnlich wie die Sulfite gegenüber Polysulfiden:

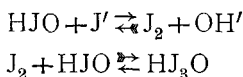


verhalten sich die Hypojodite gegenüber Trijodiden:

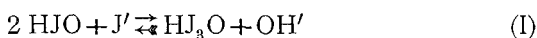


Zufolge der Rechtsseitigkeit dieses Gleichgewichtes reagieren die in den Jodlaugen vorhandenen geringen Mengen freien Jodes bloß unter Bildung von

Unser Gleichgewicht (I) geht also in folgende Teilgleichgewichte über:



Zufolge der geringen Konzentration des Jodes und der großen Konzentration der unterjodigen Säure in den Jodlaugen wird das zweite Gleichgewicht rechtsseitig und läßt sich mit dem ersten Gleichgewicht vereinigen:



Für unsere Zwecke ist es wesentlich, den Umstand im Auge zu behalten, daß die nach diesem Gleichgewicht sich bildende unterjodige Säure sich wie freies Jod verhält. Dasselbe gilt ja bekanntlich auch für die Polyjodide.

Von der Reaktion der Hypojodite in Gegenwart von überschüssigem Jod- und Hydroxylion, für welche die Differentialgleichung

$$-\frac{d[\text{HJO}]}{dt} = k[\text{HJO}]^2[\text{J}'][\text{H}']$$

eine Reaktion vierter Ordnung anzeigt, wurde also festgestellt, daß sie einer Reaktion erster Ordnung gleichkommt und daß die gemessenen Exponenten den Koeffizienten einer der monomolekularen Reaktion vorausgehenden und zu einem Gleichgewicht führenden raschen Reaktion entsprechen.¹

Indem gezeigt wurde, daß die Jodatbildung in den Hypojoditlaugen über Jod verläuft, wurde die Frage nach dem

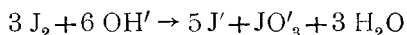
Hypotrijodit, nicht aber unter Bildung von Trijodion. Dieses Verhalten geht sowohl aus dem gefundenen kinetischen Schema als auch aus der Farbe der Jodlaugen hervor.

Über neuere Arbeiten über die Anlagerungsfähigkeit von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren siehe bei D. Vorländer und M. Hayakawa, Ber. der Deutsch. chem. Ges., Berlin, 36, 3528 (1903), A. Hantzsch und O. Denstorff, Lieb. Ann., 349, 1 (1906) und R. Abegg und A. Hamburger, Zeitschr. anorg. Chem., 50, 403 (1906).

¹ Dieses Resultat deckt sich mit der Vermutung von E. Brunner (Zeitschr. physik. Chem., 52, 89 [1905]), bezüglich der in der letzten Zeit gefundenen quadri- und quinquimolekularen Reaktionen.

weiteren Schicksal, welches das intermediär gebildete Jod erfährt, ganz offen gelassen. Aus der kinetischen Gleichung geht bloß hervor, daß das Jod, beziehungsweise die untertrijodige Säure, nach einer Reaktion erster Ordnung unter Bildung von Jodat weiter reagiert.

Zunächst wäre die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß das zwischengebildete Jod etwa nach der Gleichung



direkt in Jodid und Jodat zerfällt. Abgesehen davon, daß in diesem Falle die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht erster Ordnung sein könnte und daß auch die Hydroxylionenkonzentration in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion keinen Platz gefunden hat, steht diese Annahme im Widerspruch mit allen bisherigen und auf zahlreiche Erfahrungen gestützten Ansichten über die Einwirkung von Hydroxylionen auf Halogene.

Hält man an letzteren fest, so muß die Annahme getroffen werden, daß bei der Einwirkung von Jod auf Hydroxylion — unter welchen Bedingungen dieselbe auch erfolgen mag — stets Hypojodit zunächst gebildet wird.¹ Mit der im vorhergehenden aufgedeckten Tatsache, daß die Jodatbildung über Jod verläuft, steht aber diese Annahme nicht im Einklange, sondern führt zu einem Nonsens. Sie würde das widersinnige Resultat ergeben, daß die Hypojodite zunächst unter Bildung von Jod reagieren und daß letzteres wieder zu Hypojodit wird, bevor es in Jodat übergeht.

Um diesen Widerspruch zu lösen, bleibt nur ein Ausweg übrig, nämlich der, daß man annimmt, daß sich zwar unterjodige Säure primär bildet, aber in einer außerordentlich unbeständigen Form. Letztere kann weder mit JO' noch mit HJO , noch mit J_2O identisch sein. Die unbeständige Form ist die der »unterjodigen Säure in statu nascendi«.

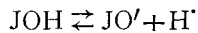
Sämtliche komplizierten und außerordentlich mannigfaltigen Erscheinungen, wie sie in der Einwirkung von Halo-

¹ Vergl. F. Foerster, Elektrochemie (Leipzig 1905), 351, aus G. Bredig, Handbuch der angew. physik. Chemie, Band 1.

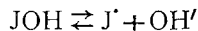
genen auf Hydroxylion und in den Reaktionen der Hypohalogenite vorliegen, lassen sich ungezwungen und einheitlich erklären, wenn man die primäre Bildung einer unbeständigen Form der Hypohalogenite bei dem Zerfall der letzteren und bei deren Bildung aus Halogen und Hydroxylion annimmt und diesen unbeständigen Formen der Hypohalogenite den Charakter von Primäroxyden zuschreibt, wenn man voraussetzt, daß während des ganzen Verlaufes der möglichen Reaktionen nahezu Gleichgewicht besteht zwischen den Endprodukten und den unbeständigen Formen der Hypohalogenite, die Bildung der letzteren also geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese unbeständigen Formen der unterhalogenigen Säuren sind identisch mit den »Hypohalogeniten im Entstehungszustande« und den »Hypohalogeniten im Verschwindungszustande«.

Über die Frage nach der Natur der unbeständigen und primär sich bildenden Form der unterjodigen Säure können vorläufig nur hypothetische Annahmen hinweghelfen. Am zweckmäßigsten scheint mir jene Hypothese, welche sich aus folgenden Überlegungen ergeben mag.

Als sehr schwache Säure besitzt die unterjodige Säure amphotere Natur und kann demnach nicht nur nach



sondern auch nach



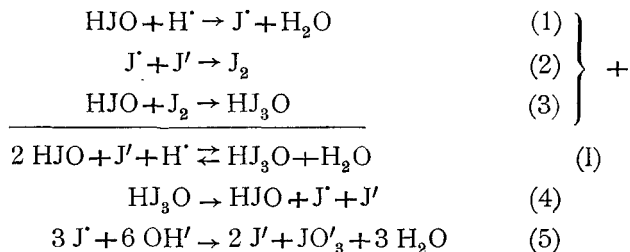
dissoziieren. Zuzufolge der großen negativen Elektroaffinität¹ der Halogene muß das Jodkation² J' außerordentlich unbe-

¹ R. Abegg und G. Bodländer, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 20, 453 (1899).

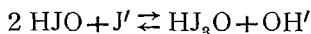
² Über Halogenkationen siehe: P. Walden, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 34, 4201 (1901); W. A. Noyes und A. C. Lyon, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 23, 460 (1901); J. Stieglitz, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 23, 797 (1901); F. Foerster und K. Gyr, *Zeitschr. Elektrochem.*, 9, 1 (1903); P. Walden, *Zeitschr. physik. Chem.*, 43, 385 (1903); R. Abegg, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 39, 339 (1904); G. N. Lewis P. und Wheeler, *Zeitschr. physik. Chem.*, 56, 179 (1906). Über den Basencharakter der unterjodigen Säure siehe C. Hartmann und V. Meyer, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 27, 426 (1894).

ständigen Charakter besitzen. Es wird in größeren Konzentrationen nicht existieren können, ohne sich praktisch momentan mit den übrigen in den Lösungen vorhandenen Stoffen (Hydroxylion, Jodanion u. s. w.) ins Gleichgewicht zu setzen. Das sind aber die Eigenschaften, welche den Primäroxyden eigentümlich sind.

Nehmen wir die intermediäre Bildung von J' bei der Einwirkung von Jod auf Lauge und bei der Zersetzung der Hypojodite an, so ergibt sich für die untersuchte Reaktion der unterjodigen Säure bei konstanter Hydroxylion- und Jodanionkonzentration das Reaktionsschema:



Die Reaktionen (1) bis (3) führen zur Ausbildung des Gleichgewichtes (I). Letzteres kann, da das Produkt aus $[\text{H}']$ und $[\text{OH}']$ konstant ist, auch durch das Gleichgewicht



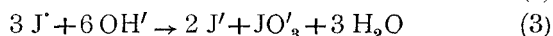
ersetzt werden. Die Reaktion (4) ist geschwindigkeitsbestimmend und die Konzentration von J' während des Reaktionsverlaufes nahezu gleich mit dem außerordentlich kleinen Wert, welchen $[J']$ im Gleichgewichte mit den Endprodukten J' und JO'_3 annimmt. In dem Maße als HJ_3O nach Reaktion (4) verschwindet, verlaufen die Reaktionen (1) bis (3) so lange, bis das Gleichgewicht (I) wieder hergestellt ist. Da die Einstellung des letzteren verhältnismäßig rasch erfolgt, so reagiert das nach (1) entstehende J' nicht unter Bildung der beständigen Endprodukte J' und JO'_3 , sondern unter Bildung der weniger beständigen Zwischenstufen J_2 , beziehungsweise HJ_3O . Von da ab verläuft die Reaktion nur mehr gehemmt.¹

¹ Das Jon J' spielt hier dieselbe Rolle wie das Manganion bei der Reduktion des Kaliumpermanganats (Zeitschr. Elektrochem., 11, 653 [1905]).

Obiges Reaktionsschema steht endlich im Einklang mit dem experimentellen Befunde, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion erster Ordnung und unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration ist.

Die Reaktion (5) kann auch einer Bruttogleichung entsprechen. Da ihr die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion vorausgeht, so kann aus den kinetischen Versuchen ein Schluß in Bezug auf den Mechanismus der Reaktion (5) nicht gezogen werden.¹

Die bei den Versuchen (1) bis (6) verwendeten Lösungen wurden aus Jod und Lauge hergestellt. In diesen Reaktionsgemischen muß also zunächst die Reaktion zwischen J_2 und OH' vor sich gehen, welche nach unseren Betrachtungen nach folgendem Schema verlaufen wird:



Da die Einwirkung von Jod auf Hydroxylion, für welche der Vorgang (1) geschwindigkeitsbestimmend ist, nicht momentan erfolgt, so wird sich die Konzentration des freien Jodes beziehungsweise der untertrijodigen Säure allmählich jenem Werte nähern, welcher ihr nach Gleichgewicht (1) zukommt. Anfangs wird die Reaktion rasch vor sich gehen und das nach (1) zwischengebildete J' verläuft nach (2) unter Bildung des weniger beständigen. Je verdünnter die Lösung in Bezug auf Jod wird und je langsamer hiemit der Vorgang (1) fortschreitet, desto mehr wird das zwischengebildete J' nach Reaktion (3) weiterreagieren. Die Jodatbildung muß demnach in den aus Jod und Lauge hergestellten Lösungen² unter Anfangsbeschleunigung vor sich gehen. Letztere ist zunächst aus den Versuchen von E. L. C. Forster ersichtlich.

¹ E. Brunner (Zeitschr. physik. Chem., 56, 321 [1906]), hat, gestützt auf die kinetischen Untersuchungen, die These aufgestellt, daß die Hypojodite zunächst unter Bildung von Jodit reagieren. Die Zwischenbildung der Jodite halte ich nicht für unwahrscheinlich, allein aus der Kinetik der Hypojodite geht sie nicht hervor.

² In den untersuchten Lösungen gibt die gemessene Konzentration c die Summe aus freiem Jod und Hypojodit an.

Noch deutlicher ergibt sich die Anfangsbeschleunigung aus den nach der Intervallformel berechneten k_2 -Werten der Versuche (1) bis (6).

Bei den Versuchen (4) und (6), in welchen die Anfangskonzentration am größten war, d. h. bei welchen mit der Messung am frühesten eingesetzt wurde, ist die Anfangsbeschleunigung so groß, daß sie selbst in den Werten von k_1 zum Ausdruck kommt.

Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart geringer Mengen von Jodid.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die abgewogene Menge fein gepulverten Jodes in der entsprechenden Natronlauge unter Schütteln gelöst wurde. Während dieser Operation, welche einige Zeit erforderte, wurden ungefähr 50% des Hypojoditsauerstoffes in Jodatsauerstoff übergeführt, weshalb die Anfangskonzentrationen der folgenden Versuche kleiner sind als diejenigen der ersten sechs Versuche.

7. Versuch.

1. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$.

$0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 02 \text{ NaOH}$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	1·85	—	—
14	1·50	6·50	9·01

8. Versuch.

15. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$.

$0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 1 \text{ NaOH}$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	30·90	—	—
14	26·40	4·88	0·394
25	23·45	4·68	0·433
41	19·80	4·59	0·491
79	14·55	3·52	0·480
215	7·20	2·24	0·516

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 463$.

9. Versuch.

29. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ $0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 1 \text{ NaOH.}$

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	45·05	—	—
8	38·90	7·97	0·439
22	30·35	7·70	0·517
36	25·65	5·22	0·431
48	22·45	4·82	0·463
75	17·45	4·05	0·473
107	13·85	3·14	0·466
149	10·90	2·48	0·465
216	7·85	2·13	0·532

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 473$.

10. Versuch.

26. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ $0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 2 \text{ NaOH.}$

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	45·75	—	—
18	37·90	4·54	0·252
38	31·25	4·19	0·281
74	24·25	3·06	0·257
136	16·55	2·68	0·309
298	9·30	1·54	0·291
523	5·85	0·89	0·282

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 279$.

11. Versuch.

3. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ $0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 5 \text{ NaOH}$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	39·60	—	—
17	36·15	2·33	0·142
58	29·55	2·14	0·151
97	24·70	2·00	0·170
147	20·85	1·47	0·150
329	12·50	1·22	0·176
567	8·55	0·69	0·155

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 157$.

12. Versuch.

14. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ $0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 0 \cdot 5 \text{ NaOH}$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	35·20	—	—
21	31·40	2·36	0·164
33	29·50	2·26	0·171
54	26·80	1·99	0·163
84	23·50	1·90	0·175
204	15·60	1·48	0·180

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 171$.

13. Versuch.

6. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$ $0 \cdot 005 \text{ J}_2 + 1 \text{ NaOH}$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	35·65	—	—
34	30·85	1·85	0·128

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
71	27·25	1·45	0·116
126	22·60	1·47	0·137
316	13·95	1·03	0·144
436	11·35	0·74	0·137
586	9·20	0·61	0·137

Mittelwert für $10^3 k = 0·133$.

14. Versuch.

17. VI. 1906. $\tau = 17·0$

$0·005 J_2 + 1 NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	28·70	—	—
36	24·45	1·93	0·17
93	20·35	1·40	0·15
346	10·95	1·06	0·17
572	7·70	0·68	0·17

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0·17$.

15. Versuch.

20. VI. 1906. $\tau = 17·0$;

$0·005 J_2 + 2 NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	27·75	—	—
133	20·95	0·92	0·088
292	16·10	0·72	0·090
419	13·70	0·55	0·086

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0·088$.

Übersicht II.

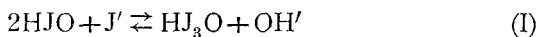
Datum	Versuch	[OH']	$10^3 k_2$ gefunden	$10^3 k_2$ im Mittel	$10^3 k_2$ berechnet	k_2 gefunden k_2 berechnet
1. VII.	7	—	9·01	—	—	—
15. VII.	8	0·1	0·463	} 0·47	0·33	1·4
29. VI.	9	0·1	0·473			
26. VI.	10	0·2	0·279	0·28	0·16	1·8
3. VII.	11	0·5	0·157	} 0·16	0·065	2·5
14. VI.	12	0·5	0·171			
6. VII.	13	1·0	0·133	} 0·15	0·033	4·6
17. VI.	14	1·0	0·170			
20. VI.	15	2·0	0·088	0·088	0·016	5·5

Die vorstehenden Versuche zeigen in Übereinstimmung mit denjenigen Schwicker's¹ die Konstanz der Werte für den Koeffizienten der zweiten Ordnung. Dennoch sprechen Umstände dafür, daß diese Konstanz nur eine mehr oder weniger zufällige und die gemessene Reaktion eine ungeordnete ist. So wurde im vorhergehenden Abschnitte gezeigt, daß die Jodatbildung durch Jodionen, welche hier als Reaktionsprodukt auftreten, eine Beschleunigung nach der ersten Potenz der Konzentration der letzteren erfährt. Daß die k_2 der obigen Versuche keine steigenden Werte zeigen, darf darauf zurückgeführt werden, daß die J' -Konzentration tatsächlich bloß von 0·00667 auf 0·00778 wächst, wenn die beobachtete Hypojoditkonzentration von $c = 30$ auf $c = 10$ fällt. Dagegen macht sich eine auffallend unregelmäßige Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration geltend. Wenn letztere von 0·1 auf 0·5 oder von 1·0 auf 2·0 steigt, so nimmt die Geschwindigkeit ab, und zwar ungefähr im umgekehrten Verhältnis der ersten Potenz der Konzentration der Hydroxylionen. In dem Intervall $[OH'] = 0·5$ bis $[OH'] = 1·0$ ist hingegen die Geschwindigkeit der Jodatbildung nahezu unab-

¹ Zeitschr. physik. Chem., 16, 310 (1895).

hängig von der OH' -Konzentration. Die Versuche sind allerdings nicht streng untereinander vergleichbar, da dieselben zu verschiedenen Zeiten, also mit Jodlösungen von schwankendem Titer, von welchem letzterem der Wert c und damit auch der von k_2 abhängig ist, ausgeführt wurden. Der Vergleich der fast gleichzeitig angestellten Versuche 11 und 13 einerseits und 12 und 14 andererseits spricht aber für die Richtigkeit obiger Darlegungen. Die im vorhergehenden Abschnitt beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Hydroxylionenkonzentration trifft demnach unter den Bedingungen der Versuche 7 bis 15 nicht mehr zu.

Die Änderung des Reaktionsmechanismus, welche unter den neuen Verhältnissen Platz greift, ergibt sich ohneweiters aus unserem Reaktionsschema. Der im vorhergehenden Kapitel festgestellte Mechanismus ist an die Voraussetzung geknüpft, daß sich das Gleichgewicht



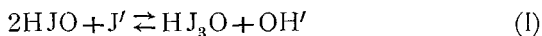
während des ganzen Reaktionsverlaufes hinreichend rasch einstellt. Die gegen Ende der Reaktion abnehmenden Werte von k_2 der Versuche 1 bis 6 zeigen jedoch, daß letzteres für verdünnte Hypojoditlösungen nicht mehr zutrifft. Es wird dann in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-dc}{dt} = k [\text{HJ}_3\text{O}]$$

für $[\text{HJ}_3\text{O}]$ ein Wert einzusetzen sein, welcher nicht gleich, sondern kleiner als jener Wert ist, welcher sich aus dem Gleichgewichte (1) ergibt. In den aus Jodjodkalium und Laugen hergestellten Hypojoditlösungen wird also die Einstellung des Gleichgewichtes (1) zunächst von rechts nach links (Anfangsbeschleunigung) und gegen Ende der Reaktion von links nach rechts (Endverzögerung) erfolgen und die Werte von k_2 müssen ein Maximum durchschreiten. Wie die Versuche 1 bis 6 und die Übersicht I zeigen, tritt das Geschwindigkeitsmaximum bei um so größerer Hypojoditkonzentration auf, je größer das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ ist. Für $[\text{OH}'] : [\text{J}'] = 10$ erscheint das

Maximum bereits bei $c_m = 29 \cdot 51$.¹ Die Versuche 11 bis 15, bei denen mit der Messung erst bei $c \doteq 30$ eingesetzt wurde und bei welchen der Wert von $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ ein sehr großer ist, lassen die Anfangsbeschleunigung kaum mehr erkennen. Aber auch die bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes beobachtete Verringerung der Geschwindigkeit gegen Ende der Reaktion ist bei großen Werten des Verhältnisses $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ nicht mehr wahrzunehmen.

Die geringere Endgeschwindigkeit der Reaktionen der Versuche 1 bis 6 ist zunächst allein auf die Kleinheit von $[\text{HJO}]$ zurückzuführen. Die Abweichungen der Reaktionen der Versuche 8 bis 15 von dem im vorhergehenden Abschnitte gefundenen Reaktionsschema sind aber in erster Linie dahin zu erklären, daß zufolge der Größe von $[\text{OH}']$ und der Kleinheit von $[\text{J}']$ die hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichtes



unmöglich wird. Nehmen wir die mittlere Konzentration von $[\text{J}']$ zu $0 \cdot 0072$ an, so berechnen sich nach der kinetischen Gleichung (*) die Werte von k_2 für die Versuche 8 bis 15 nach der Formel

$$\begin{aligned} 10^3 k_2 &= \frac{10^3 K [\text{J}']}{[\text{OH}']} \\ &= \frac{4 \cdot 53 \cdot 0 \cdot 0072}{[\text{OH}']} . \end{aligned}$$

Für $10^3 K$ wurde der Mittelwert der Übersicht I eingesetzt. Die gefundenen Werte k_2 weichen von den berechneten Werten k_2 (siehe Übersicht II) um so mehr ab, je größer das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ ist. Bei Versuch 8 ist der beobachtete Wert in erster

¹ Unter c_m ist die »mittlere Konzentration« (E. Brunner, l. c. pag. 339, Fußnote 3) zu verstehen, auf welche sich das beobachtete k_2 -Maximum bezieht. Ungefähr dieselben Werte erhält man, wenn man das k_2 -Maximum und das zugehörige c_m durch graphische Interpolation bestimmt.

Annäherung noch gleich dem berechneten Werte. Es verläuft also diese Reaktion noch wesentlich nach dem Mechanismus der Reaktionen 1 bis 6. Die größte Abweichung zeigt sich bei Versuch 15, bei welchem das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ den größten Wert besitzt. Bei diesem Versuche muß die Reaktion der Jodatbildung wenigstens zu einem Teil nach einem anderen Schema erfolgen.

Die berechneten Werte k_2 nehmen mit wachsenden Werten des Verhältnisses $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ rascher ab als die beobachteten. Während das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ von 14 auf 280 steigt, ändert sich der Quotient k_2 gefunden: k_2 berechnet von 1·4 auf 5·5. Es muß demnach in demselben Maße, als sich die Einstellung des Gleichgewichtes (1) zufolge der geringen Konzentration von HJO und J' und der großen Konzentration von OH' verzögert, die Jodatbildung nach einem anderen Reaktionsschema Platz greifen.

Der Mechanismus dieser neuen Reaktion wird wahrscheinlich durch das Schema



dargestellt werden können. Reaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Der Vorgang, welcher mit steigenden Werten von $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ an Tendenz gewinnt, dürfte also erster Ordnung sein. Je größer der Wert des Verhältnisses $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ ist, bei um so größeren Konzentrationen von HJO wird die Jodatbildung nach dem neuen Schema einsetzen. Auf diese Art erklären sich die gegen das beobachtete Ende der Reaktionen 1 bis 6 abnehmenden k_2 -Werte und die Konstanz der Koeffizienten der Versuche 8 bis 15. Je kleiner die Konzentration von HJO ist, desto kleiner kann das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ sein, welches hinreicht, um die Bildung von Jodat nach der monomolekularen Reaktion zu veranlassen. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Reaktion der Hypojodite mit fortschreitender Verarmung an Hypojodit in eine monomolekulare Reaktion über-

geht. Die von A. A. Noyes¹ auf Grund Schwicker'scher Messungen angestellten Berechnungen beweisen, daß der monomolekulare Verlauf im besten Falle bei Verdünnungen zu erwarten ist, welche praktisch nicht mehr zu verfolgen sind. Die analytischen Schwierigkeiten, die mit der Bestimmung noch kleinerer als der gemessenen Hypojoditmengen verbunden sind, machen es unmöglich, die Reaktion der Hypojodite nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Doch spricht das deutliche Ansteigen der Konstanten zweiter Ordnung der Versuche von E. Brunner,² welcher letzterer dank seiner Methode den Reaktionsverlauf bis zu 99⁰/₁₀₀, ein Bruchteil, zu welchem sich die Reaktion mit Hilfe analytischer Methoden nicht mehr gut verfolgen läßt, beobachten konnte, dafür, daß sich die Reaktion der Hypojodite mit der Verdünnung einer monomolekularen Reaktion nähert.³

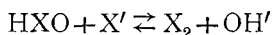
¹ Zeitschr. physik. Chem., 18, 118 (1895).

² L. c. 339.

³ Angesichts der hier besprochenen Möglichkeit des allmählichen Überganges einer Reaktion höherer Ordnung in eine solche niederer Ordnung sei auf folgendes aufmerksam gemacht. Man führt häufig die Seltenheit hochmolekularer Reaktionen auf die überaus geringe Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens mehrerer Moleküle zurück (vergl. J. H. van't Hoff, Vorlesungen, 2. Auflage I, 197, Braunschweig 1901). Ich glaube nicht, daß das hypothetische Bild vom Zusammenstoß der Moleküle zu diesem Zwecke notwendig ist. Nach dem Grundsatz, daß jeder mögliche Vorgang auch tatsächlich stattfindet, darf angenommen werden, daß die Reaktion zunächst nach allen möglichen kinetischen Gleichungen und daher auch nach der hochmolekularen Bruttogleichung verläuft. Während aber der Umsatz nach der Gleichung höherer Ordnung mit der fortschreitenden Verdünnung der reagierenden Stoffe außerordentlich rasch abnimmt, nimmt verhältnismäßig der Umsatz nach der kinetischen Gleichung niederer Ordnung zu. Bei gehöriger Verdünnung wird der Vorgang vorwiegend nach der niederen Ordnung verlaufen müssen. Nachdem es sich wohl in der Mehrzahl der untersuchten Fälle um verdünnte Lösungen handelt, hat der Verlauf der Reaktion nach der kinetischen Gleichung niederer Ordnung die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Schließlich haben obige Versuche dargetan, daß es nicht statthaft ist, aus der bei Gegenwart eines großen Überschusses eines Stoffes — welche letztere Bedingungen bekanntlich bei der kinetischen Methode nach Harcourt und Esson, der Methode der Isolierung (W. Ostwald) und der Methode der konstanten Geschwindigkeit (W. Bray) vorliegen — gefundenen kinetischen Gleichung ohne weiteres auf den Reaktionsmechanismus unter gewöhnlichen

Der Verlauf der Halogenatbildung über Halogen als Zwischenprodukt dürfte auch dann um so eher vor sich gehen, je größer die Konzentration der Halogene ist, welche sich nach Gleichung



mit einer gegebenen Konzentration von Hydroxylionen im Gleichgewichte befindet. Je geringer diese Konzentration ist, desto mehr wird der Umsatz nach der direkten und monomolekularen Reaktion vorwalten. Jenes Gleichgewicht wird in der Reihenfolge: Jod, Brom, Chlor linksseitiger. Der Verlauf nach der ersten Ordnung ist daher bei der Hypochloritreaktion am ehesten zu erwarten. Die geringe Geschwindigkeit des Hypochloritzerfalls in stark alkalischer Lösung¹ bereitet der Untersuchung dieser Reaktion erhebliche Schwierigkeiten. Vom Brom, welches im folgenden untersucht werden soll, ist vor auszusehen, daß es nach seinem Verhalten in der Mitte steht.

Die Reaktion der Hypobromite.

Die Reaktion der Hypobromite in stark alkalischer Lösung ist in Bezug auf Geschwindigkeit und Art der Reaktionsprodukte — es verlaufen Bromatbildung und Sauerstoffentwicklung mehr oder weniger gleichzeitig — bereits von C. Graebe² und H. Kretschmar³ untersucht worden. Die Frage nach der Reaktionsordnung und dem Mechanismus der Bromatbildung aus alkalischen Hypobromitlösungen steht noch offen. Vergleicht man die Reaktion der Hypojodite mit der der Hypobromite, so findet man, daß letztere außerordentlich viel langsamer verläuft. Um zu meßbaren Geschwindigkeiten zu gelangen, war es notwendig, bei erhöhter Temperatur zu

Verhältnissen zu schließen. Unter ersteren Versuchsbedingungen wird eben der Verlauf nach einem bestimmten und häufig höher molekularen Vorgang, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen ganz in den Hintergrund treten kann, provoziert.

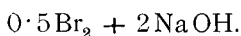
¹ J. Bhaduri, *Zeitschr. anorg. Chem.*, *13*, 385, (1897); C. Graebe, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, *35*, 2753 (1902); vergl. auch die Nachschrift.

² L. c. 2756.

³ *Zeitschr. Elektrochem.*, *10*, 789 (1904).

arbeiten. Die Art der Ausführung der Versuche blieb sich aber sonst gleich.¹ Zuzolge der Langsamkeit der Reaktion mußten die Untersuchungen über einige Tage ausgedehnt werden.

16. Versuch.



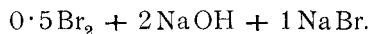
$$\tau = 54.0.$$

Zur Gehaltsbestimmung wurden 5 cm^3 der Probelösung mit 50 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler As_2O_3 -Lösung reduziert und der Überschuß an letzterer mit $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	45.70	—	—
252	35.15	45.2	2.61
247	28.20	38.7	2.84
—	26.40	—	—
313	20.95	32.0	3.15
339	17.30	24.5	2.97
—	16.20	—	—
266	14.25	20.9	3.18
289	12.65	17.9	3.07
—	11.60	—	—
600	9.60	13.7	2.99

Mittelwert für $10^5 k_2 = 2.97$.

17. Versuch.



$$\tau = 54.0.$$

Ausführung wie bei Versuch 16.

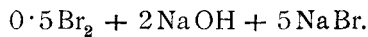
Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	43.65	—	—
252	33.00	48.4	2.93

¹ Zu erwähnen wäre noch, daß Versuche, die Menge der Hypobromite aus dem gebildeten Bromat — nach der Reduktion von NaBrO durch NH_3 — zu bestimmen, versagten. Die Reaktion $\text{NaBrO} + \text{NH}_3$ verläuft nicht genügend rasch und liefert störende Nebenprodukte.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
247	26·25	40·0	3·15
—	24·45	—	—
313	19·40	32·1	3·40
339	15·95	25·1	3·29
—	14·90	—	—
266	13·10	21·0	3·47
289	11·60	18·3	3·42
—	10·60	—	—
600	8·80	13·5	3·21

Mittelwert für $10^5 k_2 = 3·27$.

18. Versuch.



$$\tau = 54·0.$$

Ausführung wie bei Versuch 16.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	37·30	—	—
252	26·40	59·8	4·39
247	20·30	46·2	4·61
—	18·75	—	—
313	14·75	33·3	4·62
339	12·05	25·9	4·57
—	11·15	—	—
266	9·85	20·2	4·45
289	8·65	19·5	4·87
—	7·95	—	—
600	6·55	14·0	4·48

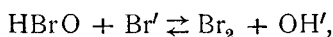
Mittelwert für $10^5 k_2 = 4·57$.

Auch hier zeigen die Koeffizienten der zweiten Ordnung die geringsten Abweichungen vom Mittelwerte. Doch ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration der Hydroxylionen während des Verlaufes obiger drei Reaktionen nur annähernd

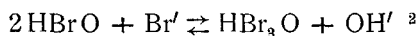
als konstant angenommen werden darf. Ferner zeigt auch die Hypobromitreaktion eine Beschleunigung durch Bromion. Dieselbe erfolgt aber nach einer geringeren als der ersten Potenz der Konzentration von Br' . Dieser Umstand spricht dafür, daß die Bromatbildung — analog der Jodatbildung bei großer OH' - und kleiner J' -Konzentration — zu einem Teil nach der direkten Reaktion, zu einem anderen Teil über Brom als Zwischenprodukt verläuft.

Die Einwirkung von Brom auf Alkali geht ebensowenig wie die Jod-Alkalireaktion momentan vor sich. Es war daher auch in Bromlaugen die Bromatbildung unter Anfangsbeschleunigung zu erwarten. Tatsächlich zeigen obige Versuche, daß der erste k_2 -Wert stets am kleinsten ist. Noch langsamer als bei 54° verläuft die Einwirkung von Brom auf Alkali bei Zimmertemperatur. So zeigt eine $\frac{1}{2}$ oxydimetrisch-normale Bromlauge, welche mit der doppelten theoretischen Menge an NaOH bereitet wurde, erst nach wochenlangem Stehen den reinen, der unterbromigen Säure eigentümlichen Geruch nach Jasmin. Im frischbereiteten Zustande riecht dieselbe Bromlauge lackartig (Mischgeruch von HBrO und Br_2), worauf mich Herr Kollege P. Artmann aufmerksam machte. H. Pauli¹ hat die Beobachtung gemacht, daß verdünnte Hypobromitlösungen nach Jasmin, konzentrierte nach Terpentin riechen.

Das System



beziehungsweise



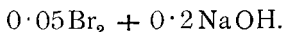
erfährt demnach mit abnehmender Hypobromitkonzentration nicht nur eine Verschiebung von rechts nach links, sondern auch die Einstellung des Gleichgewichtes erfährt eine Verzögerung. In demselben Maße als letzteres zutrifft, wird die Bromatbildung nicht mehr über Brom als Zwischenprodukt,

¹ Zeitschr. Elektrochem., 3, 474 (1896).

² Aus Analogiegründen wird man auch hier die Bildung der untertribromigen Säure annehmen dürfen.

sondern nach der direkten Reaktion vor sich gehen. Es war darum die Hypobromitreaktion mit zunehmender Verdünnung zu untersuchen.

19. Versuch.

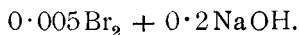


$$\tau = 54\cdot0.$$

20 cm^3 der Probelösung mit 20 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler As_2O_3 -Lösung reduziert und mit $\frac{1}{30}$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	41·13	—	—
1440	39·61	1·1	0·065

20. Versuch.



$$\tau = 54\cdot0.$$

200 cm^3 der Probelösung mit 20 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler As_2O_3 reduziert und mit $\frac{1}{30}$ normaler Jodlösung titriert.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	42·85	—	—
1440	42·50	0·24	0·013

Die Bromatbildung ist nach obigen zwei Versuchen in gehörig verdünnten Lösungen zufolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht mehr gut meßbar. Wendet man zur Bestimmung der Reaktionsordnung n die van't Hoff'sche »Methode bei veränderlichem Volumen«¹ an, so erhält man für

$$n = \frac{\log \left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2} \right)}{\log (c_1 : c_2)}$$

¹ J. H. van't Hoff und E. Cohen, Chem. Dynamik, Leipzig, 1896, p. 105.

nach dem Einsetzen der Zahlen der Versuche 19 und 20 den Wert:

$$n = \frac{\log \left(\frac{41 \cdot 13 - 39 \cdot 61}{1440} : \frac{4 \cdot 285 - 4 \cdot 250}{1440} \right)}{\log \frac{40 \cdot 37}{4 \cdot 268}}$$

$$n = 1 \cdot 68.$$

Die Ordnungszahl liegt also zwischen der der monomolekularen und bimolekularen Reaktionen. Doch ist zu bedenken, daß die beiden Versuche nicht streng untereinander vergleichbar sind, nachdem die Konzentrationen der Hydroxylionen und Bromionen, von welchen die Geschwindigkeit abhängig ist, in beiden Versuchen nicht als gleich angenommen werden dürfen. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf die durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit erwachsenden Schwierigkeiten wurde auf die verlässlichere¹ Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Formel von A. A. Noyes² verzichtet.

Die Bedingungen der Versuche 20 und 10 sind bis auf die Temperatur dieselben, so daß ein Vergleich der Geschwindigkeit der Jodatbildung mit der der Bromatbildung statthaft ist.

Setzen wir in die Gleichung

$$k_t = k_{t_0} \tau^{\frac{t-t_0}{10}}$$

die von E. L. C. Forster³ gefundenen Werte:

$$431 = 43 \cdot 7 \tau^{\frac{30 \cdot 3}{10}},$$

so ergibt sich der Temperaturkoeffizient τ der Hypojoditreaktion zu 2·13. Mit Hilfe des letzteren berechnet sich die Konstante zweiter Ordnung des Versuches 10 für die Temperatur 54° nach der Formel

$$k_{54} = 0 \cdot 000279 \times 2 \cdot 13^{\frac{54-17}{10}}$$

zu $10^5 k_{54} = 458$.

Für die Hypobromitreaktion beträgt der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung für 54° nach vor-

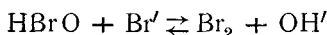
¹ Vergl. R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 27, 607 (1906).

² J. H. van't Hoff und E. Cohen, Chem. Dynamik, Leipzig 1896, p. 106; A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Chemie, 19, 604 (1896).

³ Journ. Physic. Chem., 7, 650 (1903).

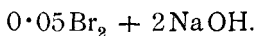
stehendem Versuch $10^5 k_{54} = 0.013$. Die Jodatbildung verläuft demnach ungefähr 30.000mal rascher als die Hypobromitreaktion und — wenn man die Angaben von H. Kretzschmar¹ heranzieht — dreimillionenmal rascher als die Reaktion der Chloratbildung.

Das System



kann sowohl durch Verkleinerung von $[\text{HBrO}]$ als auch durch die Vergrößerung von $[\text{OH}']$ im Sinne von rechts nach links verschoben und dadurch der Verlauf der Bromatbildung nach der direkten und monomolekularen Reaktion begünstigt werden. Nachdem es zufolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit nicht gut möglich war, die Reaktionsordnung in verdünnten Hypobromitlaugen festzustellen, bleibt noch der Ausweg übrig, durch gleichzeitige Vergrößerung von $[\text{OH}']$ und Verringerung von $[\text{HBrO}]$ die Bromatbildung nach der direkten Reaktion herbeizuführen. Die Reaktion des Versuches 19 verläuft merkwürdigerweise meßbar, wenn man, wie im folgenden, die Konzentration von NaOH auf das Zehnfache erhöht.

21. Versuch.



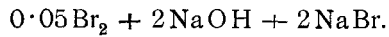
$$\tau = 54.0.$$

20 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 20 cm^3 $1/10$ normaler As_2O_3 reduziert und mit $1/30$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	53.30	—	—
557	49.80	5.29	0.237
—	49.05	—	—
580	44.55	5.66	0.282
—	43.40	—	—
537	40.70	5.19	0.285
—	39.75	—	—
463	36.95	6.85	0.412
Mittelwert:		5.75	0.304

¹ Zeitschr. Elektrochem., 10, 798 (1904).

22. Versuch.

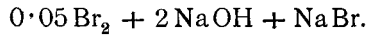


$$\tau = 54.0.$$

Ausführung wie bei Versuch 21.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	52.40	—	—
538	49.25	5.00	0.227
—	48.40	—	—
557	44.75	6.11	0.303
—	42.85	—	—
580	39.40	6.28	0.352
—	38.30	—	—
537	35.40	6.37	0.398
—	34.85	—	—
463	32.15	7.56	0.521
Mittelwert:		6.26	0.360

23. Versuch.



$$\tau = 54.0.$$

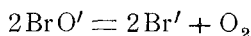
Ausführung wie bei Versuch 21.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	48.75	—	—
538	45.35	5.83	0.286
—	44.55	—	—
557	40.75	6.95	0.376
—	38.85	—	—
580	35.50	6.75	0.419
—	34.45	—	—
537	31.80	6.47	0.451
—	30.95	—	—
463	29.35	5.00	0.380
Mittelwert:		6.20	0.382

H. Kretzschmar¹ hat die Zunahme der Geschwindigkeit bei gehörig erhöhter Hydroxylionenkonzentration ebenfalls beobachtet. Er schließt, daß unter diesen Verhältnissen die Bromatbildung vielleicht nach der gewöhnlichen Gleichung

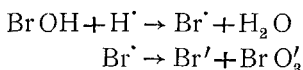


also nach der dritten Ordnung verläuft. Das Gegenteil ist der Fall. Die Reaktion nähert sich einer monomolekularen. Zwar zeigen sowohl die k_1 -Werte als auch die k_2 -Werte — letztere mehr als die ersteren — ganz erhebliche Abweichungen vom Mittelwerte, doch ist zu berücksichtigen, daß unter obigen Bedingungen der Zerfall der Hypobromite bereits zu einem merklichen Betrage unter Sauerstoffentwicklung nach Gleichung



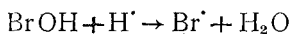
erfolgt, eine Reaktion, deren Geschwindigkeit außerordentlich leicht unkontrollierbaren katalytischen Einflüssen unterliegt. Was letztere Reaktion anbelangt, so dürfte sie ebenfalls über Br' als Zwischenprodukt verlaufen, indem das Bromkation unter Abgabe positiver Ladungen an O'' oder OH' zu Br' reduziert wird. Es würde sich demnach um eine »Gabelung«² über das labile Zwischenprodukt Br' handeln.

Daß die Bromatbildung in obigen Reaktionen tatsächlich vorwiegend nach



erfolgt, geht daraus hervor, daß die Geschwindigkeit, wie ein Vergleich der Versuche 22 und 23 ergibt, nunmehr unabhängig von der Bromidkonzentration ist.

Die experimentell festgestellte Beschleunigung der Bromatbildung bei gehörig großer Hydroxylionenkonzentration ergibt sich mit Notwendigkeit aus unserem Reaktionsschema. Solange noch die Reaktion



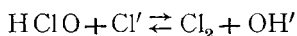
mit erheblicher Geschwindigkeit vor sich geht (großes $[\text{HBrO}]$ und kleines $[\text{OH}']$), reagiert das zwischengebildete Br' mit den

¹ Zeitschr. Elektrochem., 10, 793 (1904).

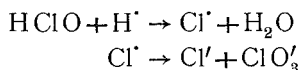
² W. Bray, Zeitschr. physik. Chem., 54, 464 (1906).

vorhandenen Bromanionen unter Bildung des weniger beständigen Produktes Br_2 und von da ab verläuft — wie weiter oben gezeigt wurde — die Bildung des beständigeren Endproduktes BrO_3' sehr gehemmt. In dem Maße, als die vorstehende geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zufolge der Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration verzögert wird, bilden sich die beständigen Endprodukte aus Br' direkt. Es muß also innerhalb des Konzentrationsintervalls, in welchem der Wechsel des Reaktionsmechanismus stattfindet, die Geschwindigkeit der Halogenatbildung mit der Vergrößerung von $[\text{OH}']$ zunächst zunehmen. Der mit wachsendem $[\text{OH}']$ erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit der Bromatbildung bei den Versuchen 21 bis 23 entspricht die von der Konzentration der Hydroxylionen unabhängige Geschwindigkeit der Jodatbildung bei den Versuchen 11 bis 14.

Den überzeugendsten Beweis für die Richtigkeit der Annahme des allmählichen Überganges der bimolekularen Reaktion in eine monomolekulare liefert jedoch das Verhalten der Hypochlorite, bei welchen letzteren zufolge der Linksseitigkeit des Gleichgewichtes



die Chloratbildung nach dem monomolekularen Vorgang



die größte Tendenz besitzt. Letztere ist so groß, daß bei gehöriger Verdünnung die Chloratbildung selbst in neutraler¹ Lösung nach der ersten Ordnung verläuft. Die Versuche von F. Foerster² zeigen, daß die Reaktion der Hypochlorite tatsächlich den Gesetzen der monomolekularen Reaktionen gehorcht.³ Aus diesen Versuchen geht auch

¹ Diese Bezeichnung soll an Stelle des schleppenden Ausdruckes »schwach sauer, beziehungsweise schwach alkalisch« gewählt werden.

² Journ. prakt. Chem., N. F. 63, 141 (1901).

³ Die von Foerster berechneten Konstanten erster Ordnung beziehen sich auf die Konzentration von ClO' als variable Größe. Doch ist die Übereinstimmung der Koeffizienten erster Ordnung in allen Fällen, in denen es sich um einseitig verlaufende Reaktionen handelt, eine weit bessere, wenn man die Gesamthypochloritkonzentration als variable Größe der Berechnung

hervor, daß eine Abweichung von diesem normalen Verlaufe erst dann eintritt, wenn die Konzentration der Hypochlorite, die Azidität oder die Konzentration der Chlorionen eine erhebliche wird. Das sind aber die Bedingungen, unter welchen, wie im vorhergehenden an den Reaktionen der Hypobromite und Hypojodite gezeigt wurde, die Bildung der Halogenate über Halogen als Zwischenprodukt erfolgt.

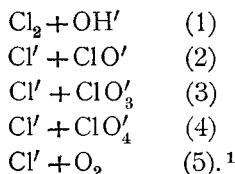
Allgemeines über die Kinetik der Hypohalogenite.

Die Hypohalogenite treten als mehr oder weniger unbeständige Zwischenprodukte bei der Einwirkung der Halogene auf Hydroxylionen auf. Ist die Konzentration der letzteren erheblich, so hat man es mit der Reaktion der Herstellung der Halogenlaugen zu tun; ist die Hydroxylionenkonzentration nur gering, so spricht man von der Hydrolyse der Halogene.¹ Die stabilen Endprodukte dieser Reaktionen sind die Halogenide und Sauerstoff. Letztere werden bloß bei der Reaktion des Fluors glatt erreicht. Bei den übrigen Halogenen bilden sich eine Reihe von Zwischenprodukten, als: Hypohalogenite, Halogenate und zuweilen auch Perhalogenate. Die Stabilität dieser Zwischenstoffe nimmt in der angeführten Reihenfolge zu, so daß wir — wenn wir zunächst die Reaktion des Chlors im Auge behalten — folgende Reaktionsstufen unterscheiden müssen:

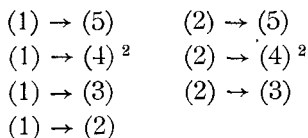
der Konstanten erster Ordnung zu Grunde legt. Ich verzichte jedoch auf eine dahin gerichtete Diskussion der Foerster'schen Arbeit, nachdem ich beabsichtige, in einer folgenden Abhandlung die Kinetik der Hypochlorite nach einer exakten Methode zu untersuchen und dann ohnehin Gelegenheit gegeben sein wird, auf den besagten Gegenstand zurückzukommen.

Die Geschwindigkeit der Chloratbildung und der Einfluß der Chlorionen auf letztere soll bei kleiner, aber konstanter Wasserstoffionen- beziehungsweise Hydroxylionenkonzentration geprüft werden, ähnlich wie dies S. Dushman [Journ. phys. chem., 8, 453 (1904)] bei der Untersuchung der Jodsäure-Jodwasserstoffreaktion getan hat.

¹ Vergl. u. a.: A. A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Chem., 29, 613 (1899); J. Billitzer, Österr. Chem. Zeit., 9, 308 (1906) und Chem. Zeit., 30, II, 1131 (1906); F. Boericke, Zeitschr. Elektrotechn., 11, 57 (1905).



Von den möglichen Vorgängen verlaufen bloß die Reaktionen



in wässriger Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit. Die übrigen noch möglichen Reaktionen



gehen zwar im Schmelzfluß, aber nicht mehr in wässriger Lösung vor sich. Unter letzteren Bedingungen macht der Verlauf der Reaktion praktisch Halt, wenn die Reaktionsstufe des Chlorats erreicht ist. Je tiefer die Stufe liegt, desto geringer ist die Geschwindigkeit der möglichen Reaktionen. Die Reaktionen der hylotropen Form $\text{Cl}_2 + \text{OH}'$ verlaufen sehr rasch, die der Form (2) noch meßbar, die Zersetzung der Chlorate und noch mehr die der Perchlorate erfolgt unmeßbar langsam.

Eine andere Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man den Betrag der Geschwindigkeit $-\Delta c : \Delta t$ mit der Qualität der Reaktionsprodukte vergleicht. Bei langsamen Reaktionen besitzt die Bildung der beständigeren Produkte die größere Tendenz. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto leichter wird die nächstliegende Reaktionsstufe erreicht und von da ab erfährt der weitere Verlauf der Reaktion unter Bildung der beständigeren

¹ Die Zwischenstufe $\text{Cl}' + \text{ClO}'_2$ ist nicht unwahrscheinlich, doch gehört letztere zum Unterschied von den übrigen nicht zu den faßbaren Zwischenstufen.

² Diese Reaktionen spielen möglicherweise bei der Elektrolyse der Alkalichloride und bei der Hydrolyse des Chlors eine Rolle. Vergl. z. B. F. Haber und S. Grinberg, Zeitschr. anorg. Chem., 16, 198 (1898).

Reaktionsprodukte die oben erwähnte Hemmung.¹ So reagieren die Halogene auf Laugen, wie in den vorstehenden Kapiteln gezeigt wurde, nach der langsamen Reaktion unter Bildung von Halogenaten, nach der raschen Reaktion unter Bildung von Hypohalogeniten. Der Zerfall der letzteren verläuft gehemmt gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion Halogen-Hydroxylion. Ist die Geschwindigkeit zufolge starker Alkalinität gering, so zeigen die Hypobromite und Hypochlorite wenigstens zu einem Bruchteil die Bildung des beständigen Endproduktes Sauerstoff.² Bei raschem Verlauf bilden sich aber vorwiegend Halogenate. Die Reaktionen der letzteren verlaufen außerordentlich langsam gegenüber denjenigen der Hypohalogenite.

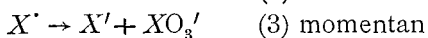
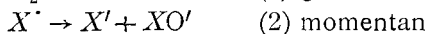
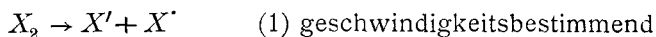
Alle diese experimentell festgestellten Erscheinungen ergeben sich mit Notwendigkeit aus der bereits getroffenen Annahme, daß die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite über Halogenkationen als Zwischenprodukt verlaufen und daß letztere Primäroxydcharakter³ besitzen. Die Reaktionen der Hypohalogenite sollen im folgenden von diesem Gesichtspunkte aus übersichtlich besprochen werden.

¹ Vergl. A. Skrabal, Zeitschr. Elektrotechn., 11, 655 (1905) und Österr. Chem. Zeitung, 10, 16 (1907).

² Das Überspringen der Perchloratstufe spricht vielleicht dafür, daß den Perchloraten nur bei speziellen und bestimmten Versuchsanordnungen die Rolle einer Zwischenstufe zukommt. Die Bildung der Perchlorate im Schmelzfluß der Chlorate ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit der langsamen Reaktion $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ durch die Temperaturerhöhung derart gesteigert wird, daß die Bildung der nächstliegenden Stufe KClO_4 im Sinne der soeben festgesetzten Gesetzmäßigkeit notwendig erfolgen muß. Damit steht im Einklange, daß die Perchloratbildung stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet ist. Der Bruchteil des unter Sauerstoffentwicklung reagierenden Chlorats ist, ähnlich wie bei der Reaktion der Hypochlorit- und Hypobromitlaugen, von der Gegenwart oder Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe abhängig. Die Sauerstoffentwicklung kann bei den Hypohalogeniten ganz besonders durch Kobaltoxyde (T. Feitmann, Lieb. Ann., 134, 64 [1865]), bei den Chloraten vorwiegend durch Manganoxyde (W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie [Leipzig 1900], p. 65) mit Umgehung der nächstliegenden Stufen katalytisch beschleunigt werden. Vergl. auch J. Scobai, Zeitschr. physik. Chem., 44, 319 (1903).

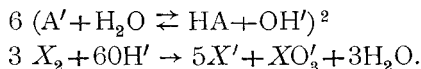
³ A. Skrabal, Zeitschr. Elektrochem., 11, 653 (1905).

Die Einwirkung von Halogen auf Hydroxylion wird nach folgendem Schema erfolgen können:



Der Verlauf unter Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (4) ist in erster Linie und unter allen Bedingungen bei der Reaktion des Fluors zu beobachten. Der Sauerstoff kann zu einem Teil in Form von Ozon entweichen. Die positive Elektroaffinität des Fluors ist so außerordentlich gering, daß es zur Bildung von Fluorsauerstoffverbindungen nicht kommen kann.¹

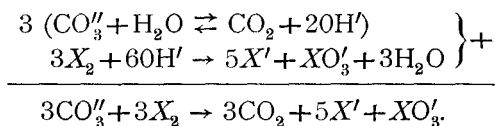
Bei den übrigen Halogenen reagiert das Zwischenprodukt X' vorzugsweise unter Bildung der nächstliegenden Stufen nach (2) und (3). Soll die Bildung des Halogenats begünstigt werden, so darf der Vorgang nur langsam verlaufen, was sowohl durch die Verringerung der Konzentration von X_2 (siehe Abschnitt 2) als auch durch ein kleines $[OH']$ erzielt werden kann. In letzterem Falle verläuft die Reaktion nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewichte. Soll die Bildung von Halogenat aus X_2 und OH' einseitig vor sich gehen, so muß die aktuelle Konzentration von OH' klein, die potenzielle Konzentration aber groß gewählt werden, was etwa durch Einwirkenlassen von Halogen auf das Alkalisalz einer schwachen Säure erreicht werden kann. Es handelt sich dann um folgende miteinander verknüpfte Vorgänge:



¹ Doch kann die Förderung, welche die anodische Oxydation bei Gegenwart der Fluoriden erfährt (vergl. u. a. F. W. Skirrow, *Zeit. anorg. Chem.*, *33*, 25 [1903]; E. Müller, *Zeitschr. Elektrochem.*, *10*, 753 und 776 [1904]) von reaktionsmechanistischem Standpunkte auf die vorübergehende Bildung von F' zurückgeführt werden. Auch die von P. Lebeau (*Compt. rend.*, *143*, 425 [1906] und *Ann. Chim. Phys.*, [8], *9*, 241 [1906]) untersuchten Reaktionen können in diesem Sinne gedeutet werden.

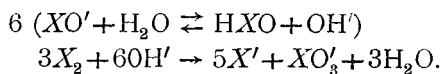
² Das Anion der schwachen Säure ist mit A' bezeichnet. Der Einwirkung des Wassers geht dessen elektrolytische Dissoziation $H_2O \rightleftharpoons H' + OH'$ voraus. Der Kürze halber wurde obige Darstellungsweise gewählt.

Auch hier wird dem Reaktionsverlauf mit der zunehmenden Azidität eine Grenze gesetzt, wenn nicht die gleichzeitig gebildete Säure HA weggeschafft wird. Letztere Bedingungen sind zufolge der Flüchtigkeit von CO_2 bei der Einwirkung von Halogen auf Alkalikarbonate und Bikarbonate gegeben:

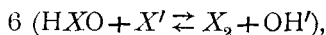


Auf diesem Prinzipie fußt die Darstellung der Chlorate aus Chlor und Alkalikarbonaten.¹

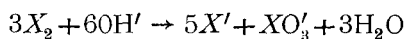
Wesentlich ökonomischer erfolgt die Halogenatbildung, wenn man als Alkalisalz einer schwachen Säure das Alkalisalz der unterhalogenigen Säure verwendet. Zunächst verlaufen die beiden Vorgänge



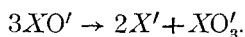
Die nach dem ersten Gleichgewicht entstehende unterhalogenige Säure wirkt auf die in der Lösung vorhandenen Halogenanionen im Sinne des Gleichgewichtes



so daß der Vorgang

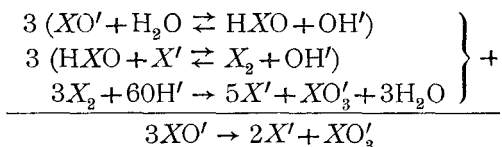


neuerdings möglich wird. Addieren wir die vier Gleichungen, so erhalten wir als Bruttowirkung die Reaktion



Ein geringer Überschuß an Halogen in der »neutralen« Lösung der Hypohalogenite läßt also die miteinander verknüpften Reaktionen

¹ J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, deutsch von F. Wöhler, 5. Auflage I, 570 (1843) und III, 139 (1845).

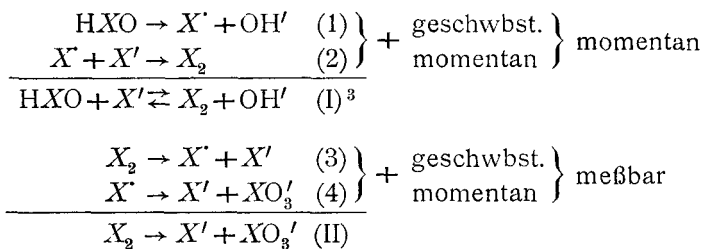


so lange verlaufen, bis sämtliches Hypohalogenit in Halogenat übergeführt ist.¹ Das sind aber die bereits von J. L. Gay-Lussac² festgelegten und für die Bildung von Chlorat als günstig erkannten Bedingungen: Zur Herstellung von Chloraten leitet man in die Alkalilauge etwas mehr Chlor, als der Reaktionsgleichung $Cl_2 + 2 Na OH = Na Cl + Na Cl O + H_2O$ entspricht.

Diese Erscheinungen sind alle darauf zurückzuführen, daß die Konzentration des instabilen Zwischenproduktes X' während des Verlaufes der möglichen Reaktionen einen nur um sehr wenig größeren Wert besitzt als im Falle des Gleichgewichtes mit den jeweiligen Reaktionsprodukten. Ist die Geschwindigkeit groß, d. h. ist die laufende Konzentration von X' erheblich, so muß die zunächst liegende und weniger beständige Reaktionsstufe gebildet werden. Bei kleiner Geschwindigkeit erfolgt der Vorgang unter Bildung der beständigeren hylotropen Form.

Was die Reaktion der Hypohalogenite anbelangt, so kann dieselbe zunächst nach dem

Schema I



¹ Neben diesem über Halogen als Zwischenprodukt verlaufenden Vorgang kann — namentlich unter bestimmten Bedingungen — die Halogenatbildung auch nach dem direkten Vorgang (Schema II der folgenden Seite) vor sich gehen.

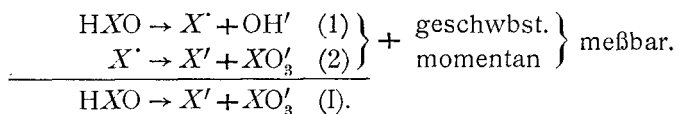
² Ann. Chem., 43, 153 (1842); Compt. rend., 14, 927 (1842).

³ Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier bemerkt, daß während des Reaktionsverlaufes Gleichgewicht in Bezug auf (I), nicht aber in Bezug auf die

vor sich gehen. Bei gehörigen Konzentrationen verläuft die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (1) derart rasch, daß die Stufe $X_2 + OH'$ zunächst erreicht werden muß. Letztere ist gegenüber der Ausgangsstufe $HXO + X'$ instabil und kann darum nur nach einem Gleichgewichte (I) entstehen. Ein weiterer Zerfall des Hypohalogenits ist erst möglich, wenn das freie Halogen unter Bildung von Halogenat weiter zerfällt. Durch die Zwischenbildung des Halogens nach (I) wird die Geschwindigkeit der Halogenatbildung, welche unter obigen Bedingungen sehr rasch erfolgen müßte, gewissermaßen abgebremst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach (3) der Konzentration des freien Halogens proportional.

In dem Maße, als aus irgend einem Grunde die hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichtes (I) unmöglich wird, verläuft die Halogenatbildung nach dem direkten

Schema II¹



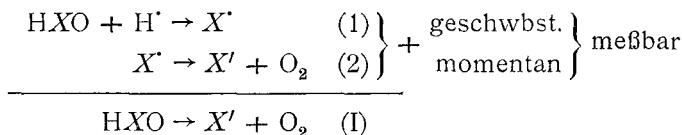
Mit dem allmählichen Übergang des Mechanismus I in den Mechanismus II erfährt die Geschwindigkeit der Halogenatbildung zunächst eine Beschleunigung.

Bei sehr geringer Geschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (1) wird die laufende Konzentration von X' so gering, daß der Vorgang nur mehr unter Bildung der beständigen Endprodukte nach

Reaktion (1) und (2) besteht. Die Zwischenbildung von HX_3O wurde mit Rücksicht auf die Vereinfachung des Reaktionsschemas nicht zum Ausdruck gebracht. Dieser Umstand ändert nichts am Reaktionsbild, wohl aber ist die Zwischenbildung der Hypotrihalogenite von Einfluß auf die Reaktionsordnung.

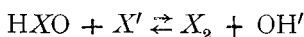
¹ Dieses Schema entspricht der Foerster'schen Gleichung $XO' + 2HXO \rightarrow 2H' + 2X' + XO'_3$. Da die unterhalogenige Säure in stark alkalischer Lösung vorwiegend als XO' , in stark saurer Lösung als HXO vorhanden ist, muß die Gleichgewichtskonzentration von X' oder die Tendenz der Nachbildung des Halogenkations ein Maximum sein, wenn neben XO' die undissoziierte Säure HXO zugegen ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt nach Balard die Halogenatbildung am raschesten.

Schema III



erfolgen kann.

Die Tendenz der Halogenatbildung nach Schema I nimmt mit der Rechtsseitigkeit des Gleichgewichtes



— also in der Folge: Chlor, Brom, Jod — zu. Während die Jodatbildung bei gehöriger J' -Konzentration selbst in stark alkalischen und sehr verdünnten Hypojoditlösungen ausschließlich nach I erfolgt, geht die Chloratbildung über Chlor erst in sauren, konzentrierteren und an Chlorion reichen Hypochloritlösungen vor sich. Die Versuche von J. Billitzer¹ haben dargetan, daß in saurer Lösung nicht nur die Chloratbildung, sondern auch die Bildung von Sauerstoff und Perchlorat über Chlor verläuft.

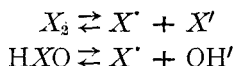
Die negative Elektroaffinität nimmt in der Reihenfolge: Jod, Brom, Chlor zu,² und dementsprechend muß die positive Elektroaffinität dieser Elemente in derselben Reihenfolge abnehmen. Die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion ist eine außerordentlich große, während die Hypochloritreaktion in alkalischen Lösungen nahezu unmeßbar langsam erfolgt. Mit mittlerer Geschwindigkeit reagieren die Hypobromite. Die Geschwindigkeit des Hypohalogenitzerfalles wächst in demselben Maße, als die Tendenz der Halogene und der Hypohalogenite, Halogenkationen zu bilden, zunimmt.

Die Beschleunigung, welche die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite durch Belichtung erfahren, ist wahrscheinlich ebenfalls auf die mit der Belichtung zunehmende

¹ J. Billitzer, Österr. Chem. Zeit., 9, 308 (1906) und Chem. Zeit., 30, II, 1131 (1906).

² Vergl. R. Aegg, Zeitschr. anorg. Chem., 39, 367 (1904).

Tendenz der Halogenkationenbildung zurückzuführen. Mit der Verschiebung der Dunkelgleichgewichte



zu Gunsten der Halogenkationen oder mit der größeren Nachbildungsgeschwindigkeit der letzteren bei der Belichtung müssen auch die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite eine Beschleunigung erfahren.

In derselben Reihenfolge (Jod, Brom, Chlor, Fluor), nach welcher die positive Elektroaffinität und mit dieser die Geschwindigkeit der Bildung der Halogenkationen abnimmt, müssen die Reaktionen, nach denen die beständigen Endprodukte entstehen, an Tendenz gewinnen. So reagieren die Hypojodite ausschließlich unter Bildung von Jodat, während die Hypobromite und noch mehr die Hypochlorite zu einem Bruchteil unter Sauerstoffentwicklung reagieren. Die Einwirkung von Fluor auf Hydroxylion erfolgt vollständig unter Bildung der beständigsten Produkte Fluoranion und Sauerstoff.

Trifft man einerseits die begründete Annahme, daß sowohl die Bildung der Hypohalogenite als auch deren Zerfall über Halogenkation erfolgt, so sind andererseits Anzeichen vorhanden, daß die Oxydation der Halogenanionen und die Reduktion der Halogene unter Zwischenbildung von Halogenkation vor sich geht und daß die Halogenkationen ebenfalls dann als wirksamer Bestandteil der Hypohalogenite aufzufassen sind, wenn sich letztere gegenüber anderen Stoffen als Oxydationsmittel betätigen. So verläuft die Oxydation von Ammoniak durch Hypobromit nur dann quantitativ, d. h. innerhalb eines kurzen Zeitintervalles zu einem hinreichenden Bruchteil, wenn entweder die Hypobromitlösung nahezu neutral¹ oder die Konzentration des Hypobromits eine sehr große ist.² Das sind aber dieselben Bedingungen, unter welchen die Bromatbildung am

¹ E. Rupp, *Archiv Pharm.*, 243, 104 (1905).

² P. Artmann und A. Skrabal, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 46, 5 (1907).

raschesten vor sich geht. Da letztere unter Zwischenbildung von Br^{\cdot} erfolgt, so ist anzunehmen, daß auch das Bromkation der wirksame Bestandteil der Hypobromite gegenüber Reduktionsmittel ist. Man gelangt auf diese Art bezüglich der Reduktion der Halogene und Hypohalogenite zu einer Anschauung, welche sich mit der vor einiger Zeit von W. A. Noyes und A. C. Lyon¹ ausgesprochenen deckt.

Der Bildung von HJO bei der Reduktion von J_2 und bei der Oxydation von J^{\cdot} scheint ebenfalls die primäre Bildung von J^{\cdot} vorauszugehen.² Schließlich spricht eine Reihe von Tatsachen dafür, daß das J^{\cdot} auch der wirksame Bestandteil des Jodes bei der Stärkejodreaktion ist. So hat bereits C. Meinecke³ gezeigt, daß die Jodamylumreaktion an Empfindlichkeit zunimmt, wenn das Jod in statu nascendi (z. B. in Form von $\text{HJO}_3 + \text{HJ}$) auf Stärke zur Einwirkung gelangt. Ferner habe ich die Wahrnehmung gemacht, daß sich mit Hilfe einer alten und mit Pilzkulturen durchsetzten Stärkelösung, welche mit den gewöhnlichen Jodjodkaliumlösungen nur mehr eine unscheinbare braune oder rote Färbung zeigt, das herrlichste und tiefste Blau erzielen läßt, wenn man die Reaktion mit unterjodiger Säure vornimmt und den Zerfall der letzteren in Jod und Jodsäure durch bestimmte Zusätze (J^{\cdot} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Na_2SO_4 u. s. w.) herbeiführt.⁴ Da letztere Reaktion ebenso wie die Bildung von Jod aus Jodion und einem Oxydant über J^{\cdot} verläuft, so ist es wahrscheinlich, daß das Jodkation die Bildung von Jodstärke veranlaßt. Die Jodstärke ist dann — entsprechend der älteren Annahme⁵ — als ein Jodierungs-

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 23, 460 (1901); vergl. auch J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc., 23, 797 (1901).

² Darin liegt der wesentliche Unterschied der einerseits von mir (Chem. Zeit., 29, 550 [1905]), andererseits von W. Bray (Zeitschr. physik. Chem., 54, 463 [1906]) ausgesprochenen Ansichten.

³ Chem. Zeit., 18, I, 158 (1894).

⁴ A. Skrabal, Chem. Zeit., 29, 550 (1905).

⁵ Die Definierung der Jodstärke als feste Lösung stammt bekanntlich von F. W. Küster (Lieb. Ann., 283, 360 [1894]). Vergl. dagegen die neueren Arbeiten von A. Friedenthal (Zentralbl. Physiol., 13, 54 [1899]) und M. Padoa und B. Savarè (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], 14 [1905], I, 467, nach Chem. Cent., 1905, I, 1593).

produkt der Stärke aufzufassen.¹ Eine ähnliche Anschauung bezüglich des Mechanismus der Halogenisierung im allgemeinen hat in letzter Zeit A. Hantzsch² geäußert.

Es sei hier nochmals betont, daß obigen Darlegungen die wenn auch begründete, so doch hypothetische Annahme der primären Bildung der Halogenkationen bei der Entstehung und dem Zerfall der Hypohalogenite vorausgeschickt wurde. Der hypothetische Charakter läßt sich jedoch vollständig ausschalten, wenn man an Stelle der »Halogenkationen« die allgemeinere, aber unbestimmtere Bezeichnung »Hypohalogenit im Entstehungszustande«, beziehungsweise »Hypohalogenit im Verschwindungszustande«³ setzt. Die obigen Darlegungen würden hernach auch dann nicht an Wert verlieren, wenn einmal die Natur des reaktionsfähigen Zustandes der Halogene und Hypohalogenite als anderer Art erkannt werden sollte.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Jodatbildung aus Hypojodit in alkalischer Lösung quantitativ über Jod verläuft und daß letzteres mit dem in der Lösung im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter Bildung von NaJ_3O , beziehungsweise HJ_3O , reagiert. Die Verbindung HJ_3O , die »untertrijodige Säure«, ist, analog der Trijodwasserstoffsäure HJ_3 , als lockere Verbindung von Jod mit unterjodiger Säure aufzufassen und verhält sich demgemäß ganz wie freies Jod. Für die Jodatbildung ist der Zerfall des Jodes der untertrijodigen Säure in Jodid und Jodat geschwindigkeitsbestimmend. Die aus diesem Reaktionsschema sich ergebende kinetische Gleichung wird durch die Messungen von E. L. C. Forster, wonach die Geschwindigkeit der Jodatbildung der zweiten Potenz der Hypojodit- und der ersten

¹ Auf diesen Gegenstand werde ich noch zurückkommen. Bei dieser Gelegenheit sollen dann auch die Versuche von E. Lenssen und J. Löwenthal (Journ. prakt. Chem., 86, 216 [1862]) überprüft werden.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 2162 (1905).

³ In Analogie mit dem »status nascendi« wäre dieser Zustand als »status moriendi« zu bezeichnen.

Potenz der Jodidkonzentration direkt und der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration indirekt proportional ist, und durch eigene kinetische Versuche experimentell bestätigt.

Die Reaktion der Hypojodite bei kleiner Jodionkonzentration und die der Hypobromite in alkalischer Lösung verläuft ebenfalls nach der zweiten Ordnung, doch ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Hydroxylions und Jodions, beziehungsweise Bromions eine unregelmäßige. Es sind Anzeichen vorhanden, daß die Halogenatbildung in diesen Fällen gleichzeitig zu einem Bruchteil nach der direkten (wahrscheinlich monomolekularen) Reaktion, zu einem anderen über Halogen, beziehungsweise Hypotrihalogenit erfolgt.

Die Geschwindigkeiten der Hypohalogenitreaktionen, welche in der Reihenfolge: Chlor, Brom, Jod zunehmen, verhalten sich, insoweit ein Vergleich mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Reaktionsmechanismen zulässig erscheint, wie $1 : 3 \times 10^4 : 3 \times 10^6$.

Zur Deutung der mannigfaltigen Erscheinungen, wie sie in den Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite vorliegen, wurde ein einheitliches Reaktionsschema aufgestellt, aus welchem die experimentell festgestellten Tatsachen, die sich nach den bisher angenommenen Reaktionsmechanismen gar nicht, teilweise oder nur gezwungen erklären lassen, mit Notwendigkeit hervorgehen. Es sind dies unter anderen folgende experimentelle Befunde:

1. Der Umstand, daß die Reaktion der Hypohalogenite bald der ersten, bald nach der zweiten Ordnung verläuft;

2. der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Natur der Reaktionsprodukte;

3. die Beschleunigung, welche die Halogenatbildung selbst in stark alkalischer Lösung durch die entsprechenden Halogenide erfahren kann;

4. die Geschwindigkeitszunahme der Reaktion der Hypohalogenite, namentlich der Hypobromite, bei sehr großer Hydroxylionenkonzentration;

5. die Anfangsbeschleunigung der Halogenatbildung in frisch bereiteten Halogenlaugen, welche auch dann zu beobachten ist, wenn die Konzentration der Halogenide während

des Reaktionsverlaufes als konstant angenommen werden kann.

Das Reaktionsschema bringt endlich die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität der Reaktionsprodukte in einen ursächlichen Zusammenhang mit der Elektroaffinität der Halogene.

Das Gesetz vom stufenweisen Verlaufe der chemischen Reaktionen, welches zuerst von J. L. Gay-Lussac ausgesprochen wurde, wurde näher präzisiert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand unseres Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen Dank auszusprechen. Ferner will ich es nicht unterlassen, meinem werten Kollegen, Herrn Dr. J. Preiss, für die wertvollen Ratschläge, mit welchen mir derselbe während der Ausführung des experimentellen Teiles der Arbeit zur Seite stand, meinen Dank zu sagen.

Nachschrift.

Herr John Melville hatte die Freundlichkeit, mich während der Drucklegung obiger Arbeit auf eine von ihm veröffentlichte Abhandlung »Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen« (Verlag W. Engelmann, Leipzig 1901) aufmerksam zu machen. Melville hat gezeigt, daß die Chloratbildung in alkalischer Lösung ebenfalls eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Aus seinen Versuchen geht auch hervor, daß selbst bei erheblicher Alkalikonzentration der beschleunigende Einfluß der Chlorionen noch merklich ist, und daß mit zunehmender Alkalinität schließlich wieder eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, welche nunmehr mit einer erhöhten Sauerstoffentwicklung verknüpft ist, beobachtet werden kann. In alkalischer Lösung verläuft demnach die Reaktion der Hypochlorite ähnlich der Reaktion der Hypobromite. Ich werde in einer folgenden Abhandlung Gelegenheit haben, auf die interessanten Versuche Melville's zurückzukommen.
