

# Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

HELLMUT SCHREINER

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 16. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1934)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Kinetik der Bleichlaugenreaktion und ihrer inversen Reaktionen. Das bisherige Ergebnis dieser Untersuchungen hat der eine von uns vor kurzem zusammengefaßt<sup>1</sup>. Nach letzterem verläuft die Reduktion der Chlorsäure und Bromsäure überwiegend nach dem Zeitgesetze:

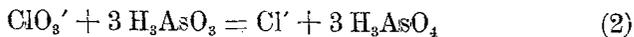
$$-\frac{d[\text{XO}_3']}{dt} = K_1 [\text{XO}_3'] [\text{H}]^2 [\text{Y}], \quad (1)$$

wo X Chlor oder Brom und Y Chlor, Brom oder Jod bedeutet. Das gibt *sechs Zeitgesetze* von der Form (1), deren Koeffizienten  $K_1$  nur zu einem Teile aus vorliegenden Messungen bekannt sind und im folgenden neu ermittelt wurden.

Die Zusammensetzung der wässrigen Lösungen unserer Reaktionsgemische ist in Molen je Liter angegeben. Auf diese Einheiten und auf die Minute als Zeiteinheit beziehen sich auch die Werte der Koeffizienten  $K_1$ . Die Meßtemperatur ist 25°.

## Die Reduktion der Chlorsäure.

Wir haben diese Reaktion bei Gegenwart von *arseniger Säure* als Abfangmittel für die entstehenden Reaktionsprodukte vorgenommen. Als *Bruttoreaktion* verläuft alsdann der Vorgang:



<sup>1</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 232.

Unsere Messungen in salzsaurer Lösung bestätigten die Beobachtungen von H. KUBINA<sup>2</sup>: Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Konzentration der arsenigen Säure *unabhängig* und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen von  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$  und  $\text{H}'$  wird in *verdünnter* Salzsäure durch die Gleichung (1) geregelt, in *konzentrierterer* Salzsäure aber wächst die Geschwindigkeit nach einer *höheren Potenz* der Wasserstoffionkonzentration als nach der *zweiten*.

Die Aufklärung der letzteren Erscheinung haben wir vertagt. Das Ergebnis einer Messung in *verdünnter Salzsäure* gibt die folgende Tabelle wieder.

## 1. V e r s u c h.

$$0.2 \text{ HCl} + 0.2 \text{ KClO}_3 + 0.02231 \text{ As}_2\text{O}_3.$$

$t_2 - t_1$	$V$	$V_1 - V_2$	$10^4 R$
—	44.25	—	—
28850	38.45	5.80	2.01
28490	32.43	6.02	2.11
41980	22.95	9.48	2.26
28810	16.58	6.37	2.21
28800	10.02	6.56	2.28

Zur Analyse wurden  $50 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches mit  $\text{NaHCO}_3$  fixiert und die noch vorhandene arsenige Säure titriert. Ihr Äquivalent in Kubikzentimetern  $0.1 \text{ n}$  Jodlösung findet sich unter  $V$ . Da alle Konzentrationen des Zeitgesetzes (1) so gut wie konstant sind, ist  $R = V_1 - V_2 / t_2 - t_1$  die *konstante* Geschwindigkeit. In der Tat ist  $R$  genügend konstant. Aus dem Mittel von  $R$  berechnet sich für  $K_1$  in unseren Einheiten:

$$K_1 = \frac{2 \cdot 17 \cdot 10^{-4}}{3000 \cdot 0 \cdot 2^4} = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert  $K_1 = 4 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$  ( $24 \cdot 8^\circ$ ), welcher sich aus den Messungen von H. KUBINA berechnet. W. C. BRAY<sup>3</sup> fand für dieselbe Reaktion, aber mit  $\text{KJ}$  als Abfangmittel,  $K_1 = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$  bei  $30^\circ$  in guter Übereinstimmung. Unser obiges Reaktionsgemisch, bei  $55^\circ$  gemessen, ergab  $K_1 = 0 \cdot 0023$ . Die Geschwindigkeit ist also von der Temperatur stark abhängig.

Die Reduktion von Chlorat bei Gegenwart von Bromwasserstoff

<sup>2</sup> H. KUBINA, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 131, 1922, S. 232; vgl. hierzu A. SKRABAL und R. RIEDER, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 113.

<sup>3</sup> W. C. BRAY, J. physic. Chem. 7, 1903, S. 92.

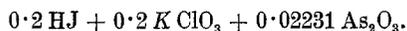
und Jodwasserstoff folgt ihrer Geschwindigkeit nach aus den beiden folgenden analog ausgeführten Messungen.

## 2. V e r s u c h.



$t$	$V$	$10^4 R$	$10^3 x$	$10^5 k$
0	44.25	—	0.12	—
2890	42.90	4.67	0.57	3.07
16040	34.60	6.31	3.34	3.19
22865	28.83	8.45	5.26	3.12
29135	22.30	10.41	7.44	3.14
33490	16.60	13.09	9.34	3.32
37250	11.35	13.96	11.09	3.12
41597	4.55	15.64	13.36	3.08

## 3. V e r s u c h.



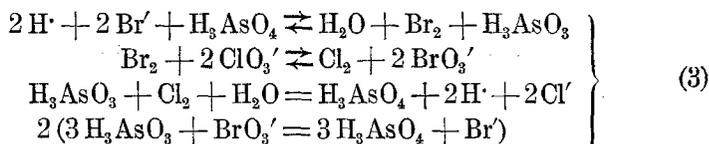
$t$	$V$	$10^2 R$	$10^3 x$	$10^4 k$
0	43.46	—	0.39	—
423	38.85	1.09	1.92	2.24
940	32.86	1.16	3.92	2.16
1462	26.53	1.21	6.03	2.02
1963	20.00	1.30	8.21	1.97
2390	13.42	1.54	10.40	2.11
2633	9.54	1.60	11.69	2.04
2933	2.46	1.97	14.05	2.35

Die Bruttoreaktion ist auch hier die der Gleichung (2), und da die Konzentration der die Geschwindigkeit beeinflussenden Stoffe so gut wie konstant ist, war ein *konstantes R* zu erwarten. Die Messungen zeigen jedoch ein *ansteigendes R*. Der Anstieg ist namentlich in Versuch 2 sehr deutlich und sicher *reell*.

Die Reaktion der Bruttoreaktion (2) muß also in Versuch 2 und 3 *autokatalytisch*, d. h. durch die *Reaktionsprodukte* der Bruttoreaktion beschleunigt werden, als da sind Chlorion und Arsensäure. Das Chlorion wirkt zwar beschleunigend gemäß Zeitgesetz (1), doch ist diese Beschleunigung gegenüber der der Reaktion durch Bromion bzw. Jodion erteilten Beschleunigung verschwindend klein. Also ist die *Arsensäure* der wirksame Autokatalysator. Sie kann durch Wasserstoffion beschleunigen, weil sie eine stärkere Säure ist als die arsenige Säure, aus welcher sie im Zuge der Bruttoreaktion hervorgeht. In der Tat ist aber die Zunahme der Azidität gegenüber der von vornherein vorhandenen verschwindend

klein. Die Beschleunigung durch die Arsensäure muß daher auf ihre *oxydierende Wirkung* zurückgeführt werden.

Diese Überlegungen machen folgenden Mechanismus wahrscheinlich, der im Falle der Reaktion des Versuches 2 durch folgende Zwischenreaktionen gekennzeichnet wird:



Der Verlauf der ersten Reaktion in (3) läßt sich experimentell erweisen: In einer Lösung einer 0.2 *n* HBr scheidet Arsensäure Brom aus. Das Reaktionsgemisch des Versuches 2 ließ aber, insofern noch arsenige Säure vorhanden war, *keine* Bromfärbung erkennen. Also muß das Brom sich zu Stoffen umsetzen, die die arsenige Säure rascher oxydieren als Chlorsäure und vollkommener als Brom. Das ist der Fall, wenn sich das zwischengebildete Brom nach der zweiten Gleichung in (3) umsetzt. Der Verlauf dieser oder ähnlicher Reaktionen ist aus der Literatur bekannt. Das nach der zweiten Reaktion entstehende Chlor und Bromat oxydiert arsenige Säure rascher als Chlorat und vollkommener als Brom. Das summarische Ergebnis der Reaktionen in (3) ist aber die Bruttoreaktion (2).

Setzen wir die Geschwindigkeit der Reaktionen in (3) versuchsweise der ersten Potenz von  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$  proportional — die anderen Konzentrationen der Bruttogleichung (2) sind konstant oder, wie die von Chlorion, belanglos — so resultiert die Zeitgleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = K_1 [\text{H}\cdot]^2 [\text{ClO}_3'] [\text{Br}\cdot] + k [\text{H}_3\text{AsO}_4]$$

oder, wenn wir setzen:

$$\begin{aligned} K_1 [\text{H}\cdot]^2 [\text{ClO}_3'] [\text{Br}\cdot] &= \lambda = \text{konst.}, \\ [\text{H}_3\text{AsO}_4] &= x, \end{aligned}$$

wo  $x$  die Konzentration von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  in Äquivalenten von Chlorat ist:

$$\frac{dx}{dt} = \lambda + kx.$$

Die Integration für ein Wertepaar von  $x$  und  $t$  ergibt:

$$\left. \begin{aligned} k(t_2 - t_1) &= \ln \frac{\varepsilon + x_2}{\varepsilon + x_1} \\ \varepsilon &= \frac{\lambda}{k} \end{aligned} \right\}$$

Diese Gleichung enthält das unbekannte  $\varepsilon$  implizite. Setzen wir aber diese Gleichung für zwei *gleiche* Zeitintervalle  $t_2 - t_1 = t_4 - t_3$  an, so folgt das  $\varepsilon$  nach:

$$\varepsilon = \frac{x_2 x_3 - x_1 x_4}{(x_1 + x_4) - (x_2 + x_3)}.$$

Durch graphische Interpolation ( $t_1 = 0$ ) wurde gewonnen:

Versuch	$t_2 = t_3$	$t_4$	$x_2 = x_3$	$x_4$	$\varepsilon$
2	20000	40000	0·00440	0·01245	0·00474
3	1500	3000	0·00620	0·01420	0·01503

und mit diesem  $\varepsilon$  wurde in die Berechnung von  $k$  eingegangen. Die befriedigende Konstanz von  $k$  erweist die Zulässigkeit unserer Annahme. Bei der rascheren Jodid-Chloratreaktion ist das Glied  $kx$  gegenüber  $\lambda$  kleiner als bei der langsameren Bromid-Chloratreaktion und daher bei ersterer Reaktion die autokatalytische Beschleunigung weniger merklich.

Für die Bromid-Chloratreaktion berechnet sich:

$$K_1 = \frac{3 \cdot 15 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 74 \cdot 10^{-3}}{0 \cdot 2^4} = 9 \cdot 3 \cdot 10^{-5},$$

ein Geschwindigkeitskoeffizient, der bisher noch nicht gemessen wurde.

Für die Jodid-Chloratreaktion ergibt sich:

$$K_1 = \frac{1 \cdot 503 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 12 \cdot 10^{-4}}{0 \cdot 2^4} = 0 \cdot 0020.$$

W. C. BRAY fand nach einer anderen Meßmethode und unter anderen Versuchsbedingungen den etwas kleineren Wert 0·0013 bei 30°.

Somit ergibt sich nach unseren Messungen bei 25° für die Geschwindigkeit der Reduktion des Chlorats bei Gegenwart von Chlorid, Bromid und Jodid das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = [\text{H}^+]^2 [\text{ClO}_3^-] \left\{ 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} [\text{Cl}^-] + 9 \cdot 3 \cdot 10^{-5} [\text{Br}^-] + 2 \cdot 0 \cdot 10^{-3} [\text{J}^-] \right\} \quad (4)$$

Bei gleicher Halogenidkonzentration verhalten sich also die Geschwindigkeiten dieser drei Nebenwirkungen wie 1 : 2·07 : 44·4. Bezeichnen wir die Konzentrationsverhältnisse, unter welchen die Geschwindigkeiten der drei Reaktionen einander *gleich* sind, als

den „*Schwerpunkt*“ der drei Nebenwirkungen, so ist im Schwerpunkt:

$$[\text{Cl}] = 0.6638 \sigma$$

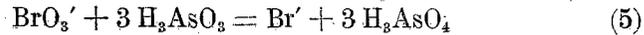
$$[\text{Br}] = 0.3212 \sigma$$

$$[\text{J}] = 0.0150 \sigma,$$

wenn  $\sigma$  die Summe der drei Halogenidkonzentrationen ist.

### Die Reduktion der Bromsäure.

Die Reaktion verläuft sehr viel rascher als die Reduktion der Chlorsäure. Die Messung der Bromid-Bromsäurereaktion wurde in Versuch 4 bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel vorgenommen, so daß



wieder Bruttoreaktion ist. Da wegen der Raschheit der Reaktion die Konzentration von Bromat und HBr wesentlich kleiner gewählt werden mußte, konnte die autokatalytische Beschleunigung des Vorganges durch das entstehende Bromid nicht mehr vernachlässigt werden. Die Reaktion verläuft alsdann nach der Differentialgleichung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b+x) \\ k &= K_1 [\text{H}]^2 \end{aligned} \right\}$$

wo  $(a-x)$  die Konzentration des Bromats und  $b$  die Anfangskonzentration des Bromions bedeutet.

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$(a+b)k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(a-x_1)(b+x_2)}{(a-x_2)(b+x_1)}$$

und der mit gemeinen Logarithmen berechnete Wert von  $k$  ist in der Tabelle unter  $k'$  angeführt. Die Konzentration von HBr mußte gegenüber  $\text{As}_2\text{O}_3$  relativ groß gewählt werden, wenn die Azidität konstant sein sollte. In der Tabelle bedeutet  $V$  den Verbrauch an Kubikzentimetern 0.01  $n$  Jodlösung je 50  $\text{cm}^3$  Probe.

#### 4. V e r s u c h.



$t_2 - t_1$	—	20	15	15	15	20	30	25
$V$	41.15	32.23	26.87	21.68	17.43	12.13	5.83	1.84
$10^3 x$	0.119	0.417	0.595	0.768	0.910	1.087	1.297	1.430
$10^3(a+b)k'$	—	3.96	3.63	3.96	3.68	3.96	3.88	3.72

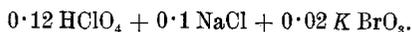
Somit berechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante der Bromid-Bromatreaktion:

$$K_1 = \frac{3 \cdot 81 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 303}{0 \cdot 032 \cdot 0 \cdot 03^2} = 304.$$

Die Jodid-Bromatreaktion und die Chlorid-Bromatreaktion konnten nach dem bisher geübten Verfahren ( $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel) *nicht* gemessen werden. Die Bruttoreaktion wäre hier abermals die Gleichung (5), deren Verlauf den Verlauf der Bromid-Bromatreaktion nach sich zieht. Somit wäre die Geschwindigkeit der Bromatreduktion nach den relativen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten immer durch *zwei* Koeffizienten bestimmt gewesen, die in den Integralgleichungen implizite aufscheinen. Die Genauigkeit der Messungen ist jedoch zu gering, um das Anlegen eines komplizierten Rechenapparates zu rechtfertigen.

Es wurde daher ein Analysenverfahren gewählt, bei welchem das im Zuge der Reaktionen entstehende *Halogen jodometrisch* bestimmt wurde. Zur Vermeidung der Halogenverflüchtigung wurden die Proben in einem Röhrchen eingeschmolzen. In der Flüssigkeit der Einschlußrohre schwamm ein engeres, offenes Röhrchen, in dem sich die aus dem Basifizierungsmittel ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) und Jodkalium bestehende Fixierlösung befand. Zur Fixierzeit wurden die Proberöhrchen durchgeschüttelt, geöffnet und das gebildete Jod titriert. Zum Vergleich wurde auch die Bromid-Bromatreaktion nach diesem Verfahren gemessen. Als Säure wurde Perchlorsäure gewählt, die gegenüber verdünnten Lösungen von Halogenid inert ist. Unter  $V$  befindet sich der Verbrauch an Kubikzentimetern  $0 \cdot 01 \text{ } n$  Thiosulfat je  $25 \text{ cm}^3$  Probe.

#### 5. V e r s u c h.



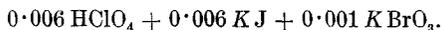
$t_2 - t_1$	—	147	136	180	360	551
$V$	0·50	5·95	10·60	15·25	22·60	30·60
$10^3 x$	0·033	0·397	0·707	1·017	1·507	2·040
$10^{-1} k$	—	1·61	1·60	1·28	1·11	0·88

#### 6. V e r s u c h.



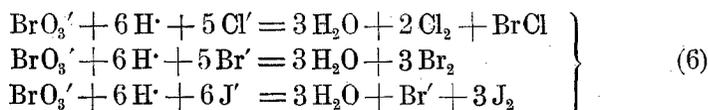
$t_2 - t_1$	—	282	579	1079	2326	5779
$V$	0·25	3·20	6·65	10·15	12·80	13·80
$10^4 x$	0·167	2·133	4·433	6·767	8·533	9·200
$10^{-4} k$	—	5·58	5·17	5·14	3·32	0·75

## 7. Versuch.



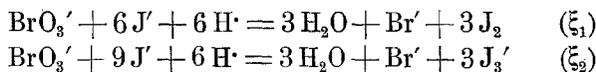
$t_2 - t_1$	—	270	580	1070	2333	5780	15760
$V$	0·30	3·10	5·55	7·00	8·30	9·40	10·20
$10^4 x$	0·200	2·067	3·700	4·667	5·533	6·267	6·800
$10^{-6} k$	—	1·162	1·147	0·827	0·661	0·462	0·239
$10^{-6} \lambda$	—	1·86	1·97	1·66	1·66	1·72	1·80

Als Bruttoreaktionen der drei Versuche wurden angenommen:



so daß die Reaktanten in den drei Reaktionsgemischen in äquivalenten Mengen zugegen wären. Die Konstante  $k$  der vierten Ordnung müßte alsdann konstant sein. Tatsächlich zeigt sie in allen drei Messungen ein Gefälle. Unsere Annahme scheint daher nicht erfüllt zu sein. Der Grund ist in den drei Messungen ein ähnlicher.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei Versuch 7. Nach der bekannten Lage des Trijodiongleichgewichtes, das wir als eingestellt annehmen dürfen, haben wir zwei Bruttoreaktionen:



mit den Umsatzvariablen  $\xi_1$  und  $\xi_2$  und dem Gesamtumsatz:

$$x = \xi_1 + \xi_2.$$

Drücken wir alle Konzentrationen in Molen je Liter aus und beziehen wir auch die Geschwindigkeitskonstante  $K_1$  auf diese Einheiten, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) (b - 6 \xi_1 - 9 \xi_2) (c - 6x)^2$$

und ferner:

$$\begin{aligned} [\text{J}_2] &= 3 \xi_1 & [\text{J}_3'] &= 3 \xi_2 & [\text{J}'] &= b - 6 \xi_1 - 9 \xi_2 \\ [\text{J}_2] [\text{J}'] &= \delta [\text{J}_3'], \end{aligned}$$

wo  $\delta$  die Gleichgewichtskonstante des Trijodiongleichgewichtes ist.

Aus den Gleichungen folgt für die Geschwindigkeit als Funktion des Gesamtumsatzes:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K_1 (a - x) (c - 6x)^2 \left[ b - 9x - \frac{1}{2} (b + \delta - 9x) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{1}{4} (b + \delta - 9x)^2 + 3\delta x} \right], \end{aligned}$$

welche Gleichung *zwei* Grenzfälle erkennen läßt:

$$\delta = 0 \quad [J_2] = 0 \quad \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)(c - 6x)^3 (b - 9x)$$

$$\delta = \infty \quad [J_3'] = 0 \quad \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)(c - 6x)^2 (b - 6x),$$

welch letzterer durch Reihenentwicklung der Quadratwurzel gewonnen wird.

Zur Vereinfachung der Rechnung und in genügender Annäherung halten wir an den Anfangsbedingungen fest, dann wird:

$$\frac{[J_2]}{[J_3']} = \frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{\delta}{[J]} = \frac{0.0013}{0.006} = 0.2 = \text{konst.}$$

und demgemäß:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \lambda (a - x)^3 (\beta - x) \\ \lambda &= 6^2 \cdot 8.5 K_1 \quad \beta = \frac{b}{8.5} = \frac{0.006}{8.5} \end{aligned} \right\}$$

welche Gleichung leicht zu integrieren ist.

Die Rechnung zeigt, daß  $\lambda$  in Versuch 7 genügend konstant ist. Es rührt dies davon her, daß 8.5 von 9 nur wenig verschieden und damit  $\xi_1$  klein gegenüber  $\xi_2$  ist. Wir haben im wesentlichen nur *eine* Bruttoreaktion. Somit berechnet sich aus dem Mittelwert von  $\lambda$ :

$$K_1 = \frac{1.78 \cdot 10^6}{6^2 \cdot 8.5} = 5800.$$

Dieser Wert ist nur unwesentlich größer als der von R. H. CLARK<sup>4</sup> gefundene:  $K_1 = 4900$ .

Verfahren wir in ähnlicher Weise bei der Reaktion des Versuches 6, so wird  $[Br'] = b - 5.43x$ ,  $\beta - a$  eine *kleine* Differenz und die Berechnung von  $\lambda$  *ungenau*. Kleine Differenzen treten auch auf, wenn wir zwecks Integration die Quadratwurzel der exakten Formel in eine *Reihe* entwickeln und letztere mit dem quadratischen Gliede in  $x$  abbrechen. Hinzukommt noch, daß wir bei der Bromreaktion neben  $Br_3'$  auch noch das Polybromidion  $Br_5'$  zu berücksichtigen hätten<sup>5</sup>. Ähnliches gilt für die Reaktion des Versuches 5. Wir umgehen die Schwierigkeiten, wenn wir bei Versuch 5 und 6 in erster Annäherung *Äquivalenz* zwischen Halogenid und Bromat annehmen und das  $K_1$  aus den *Anfangswerten* von  $k$  berechnen.

<sup>4</sup> R. H. CLARK, J. physic. Chem. 10, 1906, S. 679.

<sup>5</sup> G. JONES und S. BAECKSTRÖM, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 1517.

Alsdann folgt für die Bromid-Bromatreaktion:

$$K_1 = \frac{5 \cdot 37 \cdot 10^4}{5 \cdot 6^2} = 298$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus Versuch 4 berechneten Wert. Als Mittel aus beiden Messungen nehmen wir den abgerundeten Wert  $K_1 = 300$  an.

Für die Chlorid-Bromatreaktion folgt:

$$K_1 = \frac{16 \cdot 0}{5 \cdot 6^2} = 0 \cdot 09.$$

Somit resultiert für die Bromatreduktion das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}']^2 \{0 \cdot 09 [\text{Cl}'] + 300 [\text{Br}'] + 5800 [\text{J}']\} \quad (7)$$

Die Koeffizienten dieser Nebenwirkung verhalten sich wie 1 : 3330 : 64.500, sie sind also differenzierter als bei der Chloratreduktion. Ferner ist bei der Chloratreaktion der Abstand von Br' und J', bei der Bromatreaktion der Abstand von Cl' und Br' der größere.

Für den *Schwerpunkt* der drei Nebenwirkungen in (7) berechnet sich:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}'] &= 0 \cdot 9996845 \sigma \\ [\text{Br}'] &= 0 \cdot 0003000 \sigma \\ [\text{J}'] &= 0 \cdot 0000155 \sigma. \end{aligned}$$

Aus diesen Zahlen folgt, daß die Chlorionkonzentration etwa 3000mal größer sein muß als die Bromionkonzentration, wenn die Konstante der Chlorid-Bromatreaktion gemessen werden soll. Die Messung der letzteren Reaktion bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel ist daher wegen des entstehenden Bromions nicht durchführbar. Noch weniger läßt sie sich in einer Bromid-Chloridlösung messen, und die von dem einen von uns<sup>6</sup> aus einem solchen Reaktionsgemisch berechnete Konstante der Chlorid-Bromatreaktion konnte keinen richtigen Wert ergeben. Der damals berechnete Wert ist durch die Elektrolytwirkung vorgetäuscht.

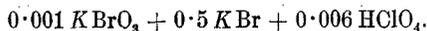
Die Geschwindigkeiten unserer Reaktionen sind in hohem Maße von der Elektrolytkonzentration abhängig. Für die Bromid-Bromatreaktion haben das vor kurzem H. A. YOUNG und W. C. BRAY<sup>7</sup> gezeigt. Unser oben gefundener Wert  $K_1 = 300$  gilt für

<sup>6</sup> A. SKRABAL und R. RIEDER, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 123.

<sup>7</sup> H. A. YOUNG und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 4284.

verdünnte Lösungen. In konzentrierten Lösungen von  $KBr$  findet man andere Werte, was aus Versuch 8 hervorgeht.

## 8. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	40	60
$V$	1.35	3.96	8.10	14.95	23.61
$10^4(a-x)$	9.8875	9.6700	9.3250	8.7542	8.0325
$10^{-3}k$	—	2.32	2.02	1.94	2.04

Das ausgeschiedene Brom wurde jodometrisch bestimmt. Der Verbrauch  $V$  bezieht sich auf Kubikzentimeter  $0.01 n$  Thiosulfat je  $200 cm^3$  Probe. Das  $k$  ist die Konstante dritter Ordnung, da die Bromidkonzentration *konstant* gesetzt werden kann. Aus Versuch 8 berechnet sich:

$$K_1 = \frac{2 \cdot 08 \cdot 10^3}{6^2 \cdot 0.5} = 115,$$

also ein viel *kleinerer* Wert als der für verdünnte Lösungen  $K_1 = 300$ .

Bei sehr hoher Bromidkonzentration kann aber auch ein neues Zeitgesetz in Erscheinung treten. Neben dem Zeitgesetz (1) besteht nämlich noch ein weiteres Zeitgesetz der Halogenatreduktion von der Form:

$$-\frac{d[XO_3']}{dt} = K_2 [XO_3'] [H]^2 [Y'] [Z'], \quad (8)$$

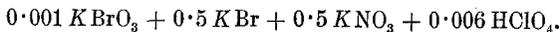
das für die Jodatreduktion das vorherrschende ist. Daher soll für die Bromid-Bromatreaktion *allgemein*:

$$-\frac{d[BrO_3']}{dt} = [BrO_3'] [H]^2 \left\{ K_1 [Br'] + K_2 [Br']^2 \right\} \quad (9)$$

gelten, und wie der eine von uns<sup>1</sup> dargelegt hat, kann das *zweite* Glied der Zeitgleichung (9) bei *hoher* Bromidkonzentration möglicherweise merklich werden.

Um die Gleichung (9) zu prüfen, haben wir Versuche bei *hoher* Bromidkonzentration angestellt und die *Elektrolytwirkung* des Kaliumbromids durch einen ähnlichen, aber inerten Elektrolyten (Kaliumnitrat) *ausbalanciert*.

## 9. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	30	40
$V$	1.00	3.47	7.82	13.65	20.52
$10^4 x$	0.0833	0.2892	0.6518	1.1375	1.7100
$10^{-3}k$	—	2.18	2.09	2.15	2.28

## 10. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	30	40
$V$	2·86	7·80	15·75	25·50	34·30
$10^4 x$	0·2388	0·6500	1·3125	2·1250	2·8583
$10^{-3} k$	—	4·72	4·53	4·79	4·35

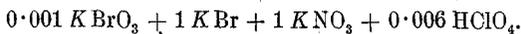
Die Elektrolytkonzentration in diesen beiden Versuchen ist gleich, die Bromionkonzentration in Versuch 10 aber doppelt so groß als in Versuch 9, die Geschwindigkeitskonstante *etwas mehr* als doppelt so groß. Berechnen wir aus diesen Versuchen die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichung (9), so ergibt sich:

$$K_1 = 114\cdot0 \quad K_2 = 13\cdot7$$

und für den *Schwerpunkt* der Nebenwirkung  $[\text{Br}^-] = K_1 : K_2 = 8\cdot3$ .

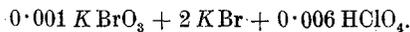
Um uns zu vergewissern, daß dieses Verhältnis reell ist, haben wir zwei weitere Messungen bei *noch höherer* Bromidkonzentration angestellt.

## 11. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	15	20	25
$V$	2·90	8·30	15·11	22·32	29·70
$10^4 x$	0·2417	0·6917	1·2592	1·8600	2·4750
$10^{-3} k$	—	5·21	5·16	5·01	5·14

## 12. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	5	5	15	15
$V$	3·50	9·21	14·22	25·72	34·30
$10^4 x$	0·2917	0·7675	1·1850	2·1433	2·8583
$10^{-3} k$	—	11·22	11·38	11·10	11·36

Die Konstante  $k$  in Versuch 10 ist etwas kleiner als in Versuch 11 und die in Versuch 8 etwas kleiner als die in Versuch 9 bei gleicher Konzentration von Bromion. Bei *sehr hoher* Elektrolytkonzentration *wächst* die Geschwindigkeit wieder ein wenig mit der Elektrolytkonzentration.

Aus den Versuchen 11 und 12 berechnet sich:

$$K_1 = 128\cdot5 \quad K_2 = 14\cdot0$$

und für den Schwerpunkt  $[\text{Br}^-] = 9\cdot2$ . Das  $K_2$  ergibt sich aus beiden Doppelversuchen so gut wie identisch und scheint also reell zu sein.

Nehmen wir aus diesen Zahlen das Mittel, so folgt für die Bromid-Bromatreaktion in konzentrierten Lösungen von  $K$  Br rund:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}\cdot]^2 \left\{ 120 [\text{Br}\cdot] + 14 [\text{Br}\cdot]^2 \right\} \quad (10)$$

mit dem Schwerpunkt der Nebenwirkung  $[\text{Br}\cdot] \sim 9$ .

Setzen wir voraus, daß der gleiche Schwerpunkt auch für die verdünnten Lösungen gilt, so folgt für letztere:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}\cdot]^2 \left\{ 300 [\text{Br}\cdot] + 34 [\text{Br}\cdot]^2 \right\} \quad (11)$$

Nach den nunmehr vorliegenden Messungen ergibt sich also für die Reduktionsgeschwindigkeit des *Halogenats* durch das *gleichartige* Halogenid das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{XO}_3']}{dt} = [\text{XO}_3'] [\text{H}\cdot]^2 \left\{ K_1 [\text{X}\cdot] + K_2 [\text{X}\cdot]^2 \right\} \quad (12)$$

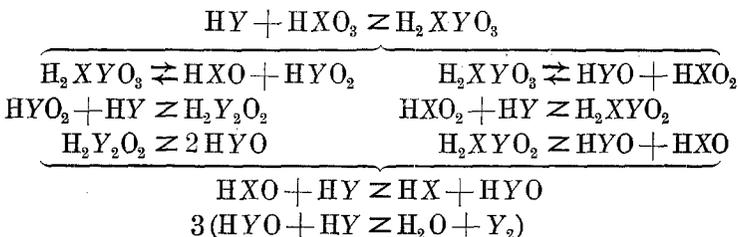
mit folgenden *Konstantenwerten* und *Schwerpunkten* der Nebenwirkung (12):

X	Cl	Br	J
$K_1$	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	300	$2 \cdot 4 \cdot 10^4$
$K_2$	$(2 \cdot 10^{-13})$	34	$7 \cdot 6 \cdot 10^{10}$
$[\text{X}\cdot]$	$(2 \cdot 10^8)$	9	$3 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$

Der Wert von  $K_2$  der Chlorreaktion und der des Schwerpunktes sind aus anderen kinetischen und statischen Daten *berechnet*<sup>1</sup> und als *vorläufige* Werte anzusehen. Es mag vielleicht auffallen, daß — in logarithmischer Zählung — die Schwerpunkte der drei Nebenwirkungen *gleich weit*, und zwar um *sieben* Zehnerpotenzen, auseinanderliegen.

### Der Reaktionsmechanismus.

Den Mechanismus des  $K_1$ -Gesetzes und des  $K_2$ -Gesetzes hat der eine von uns<sup>1</sup> im Zusammenhang mit der inversen Reaktion der Halogenatbildung in den Bleichlaugen eingehend dargelegt. Sind die an der Reaktion beteiligten Halogene *ungleich*, so ist dieser Mechanismus, z. B. des Zeitgesetzes (1):

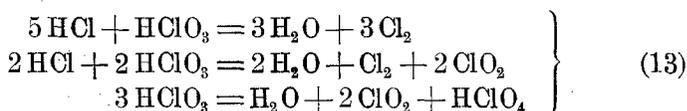


wo z. B.  $X = \text{Cl}$  und  $Y = \text{J}$  bedeutet.

Das Zeichen  $\rightleftharpoons$  besagt, daß im stationären Zustande die betreffende Reaktion im laufenden Gleichgewichte, das Zeichen  $\rightleftharpoons$ , daß die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Den starken Säuren HY und HXO<sub>3</sub> sind ihre Dissoziationsgleichgewichte  $H + Y' \rightleftharpoons HY$  und  $H + XO_3' \rightleftharpoons HXO_3$  vorgelagert. Aus diesem Schema folgt dann das Zeitgesetz (1) und die Bruttogleichung:

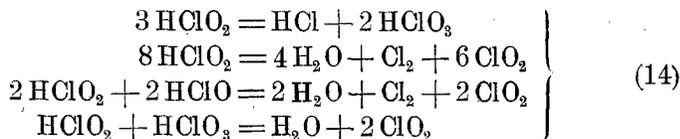


Bei der Halogenid-Halogenatreaktion entstehen also die freien Halogene oder Verbindungen der Halogene untereinander. Anders bei der Chlorid-Chloratreaktion. Nach sehr alten Beobachtungen, die namentlich am Grazer Institut von LEOPOLD VON PEBAL und seinem Mitarbeiter G. SCHACHERL gemacht worden sind, entsteht bei dieser Reaktion immer auch *Chlordioxyd* ClO<sub>2</sub>. Wenn wir von der Sauerstoffbildung absehen, kann die Chlorid-Chloratreaktion nach W. C. BRAY<sup>8</sup> mit abnehmender Konzentration von HCl nach folgenden Bruttogleichungen vor sich gehen:

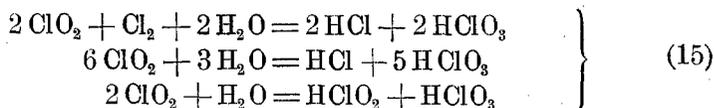


Die Ursache dieser Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes ist wohl darin gelegen, daß von den Chlorsauerstoffverbindungen nicht nur das ClO<sub>2</sub>, sondern — gemessen an den Verhältnissen beim Brom und Jod — auch die chlorige Säure HClO<sub>2</sub> *relativ stabil* ist.

Was das Verhalten dieser beiden Stoffe in *saurer* Lösung anlangt<sup>8</sup>, so lassen sich von der chlorigen Säure die Zerfallsreaktionen:



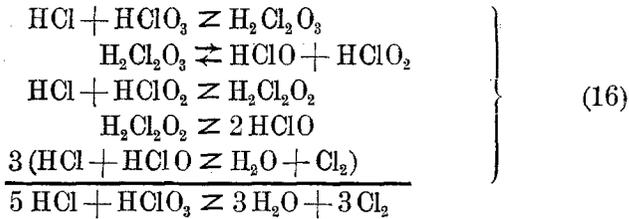
und vom Chlordioxyd die Reaktionen:



letztere namentlich in *alkalischer* Lösung, beobachten.

<sup>8</sup> W. C. BRAY, Z. anorg. Chem. 48, 1906, S. 217, und Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 463, 569 u. 731.

Der *ersten* Bruttoreaktion in (13) entspricht das Reaktionsschema:

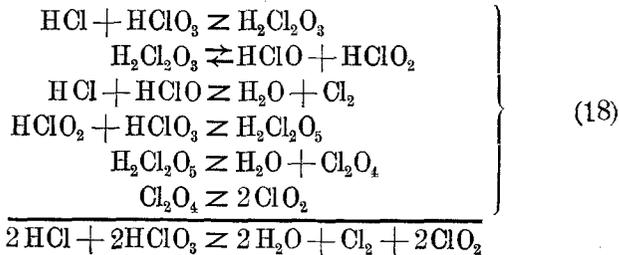


das zu dem Zeitgesetz führt:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = K_1 [\text{ClO}_3'] [\text{H}']^2 [\text{Cl}'] \quad (17)$$

Wir wollen letzteres, da es zuerst von W. C. BRAY aufgedeckt wurde, das BRAYSCHES Zeitgesetz benennen.

Mit *abnehmender* Konzentration von HCl wird die chlorige Säure nach der dritten Teilreaktion in (16) nicht mehr genügend rasch abgefangen, so daß eine *neue Reaktionsfolge*:



zustande kommt, die zur *zweiten* Reaktionsgleichung in (13) als Bruttoreaktion führt. Die *drei letzten* Gleichungen in (18) ergeben die *letzte* Gleichung in (14). Die Umkehrung der ganzen Reaktionsfolge in (18) ergibt die *erste* Reaktion in (15). Das Zeitgesetz der Reaktionsfolge (18) ist abermals das BRAYSCHES (17), nur die *Bruttoreaktionen* sind in (16) und (18) andere.

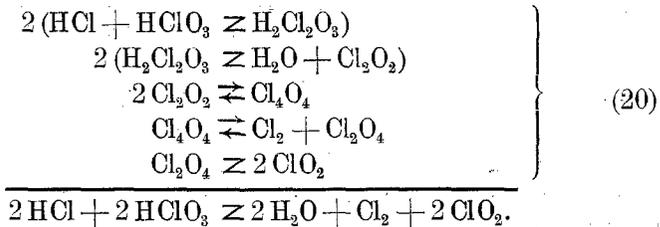
Das Zeitgesetz (17) wird dann zu beobachten sein, wenn die Reaktionsprodukte der zeitbestimmenden Reaktion  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HClO}_2$  *gehörig rasch abgefangen* werden, was bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$ , HJ, HBr oder *viel* HCl oder anderen chemischen Depolarisatoren der Fall sein wird.

Für die *zweite* Bruttoreaktion in (13) haben R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL<sup>9</sup> auch noch ein anderes Zeitgesetz von der Form:

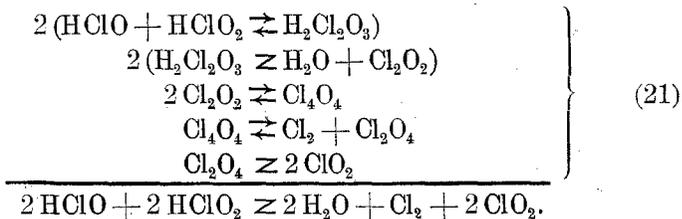
<sup>9</sup> R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL, Z. physikal. Chem. 62, 1908, S. 199. Über den spontanen Zerfall des Chlordioxyds in nichtwässriger Lösung, siehe R. LUTHER und R. HOFFMANN, Z. physikal. Chem., BODENSTEIN-Festband, 1931, S. 755.

$$-\frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = K [\text{ClO}_3]^2 [\text{H}]^4 [\text{Cl}]^2 \quad (19)$$

beobachtet, das also *achter Ordnung* ist. Es fällt sofort auf, daß das LUTHER-DOUGALLSCHE Zeitgesetz die Konzentrationen des BRAYSCHEN im *Quadrate* enthält. Das spricht dafür, daß bei beiden Zeitgesetzen *ein und dasselbe* vorgelagerte Gleichgewicht aufscheint und die beiden Reaktionsbahnen durch den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang unterschieden sind. Bei der BRAYSCHEN Reaktion wird letzterer *erster*, bei der LUTHER-DOUGALLSCHEN *zweiter* Ordnung sein. Diese Überlegung führt zu folgendem Reaktionsschema für die LUTHER-DOUGALLSCHE Reaktion:

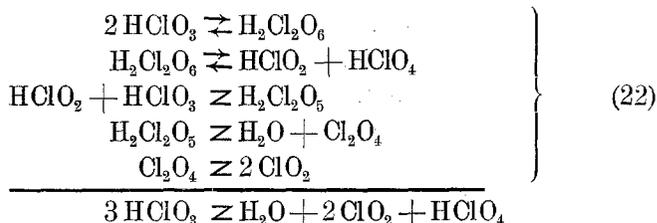


So wie die dritte oder vierte oder beide Teilreaktionen in (20) geschwindigkeitsbestimmend sind, resultiert das Zeitgesetz (19). Gestützt wird das Schema (20) aus der Erwägung heraus, daß die *zweite* Teilreaktion in (16) und (18) bei ungenügender Abfanggeschwindigkeit ihrer Reaktionsprodukte zu einem *laufenden Gleichgewichte* werden muß, so daß das Zwischenprodukt  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$  nunmehr auf dem in (20) vorgezeichneten Wege abfließen kann. Für diese Annahme spricht auch der von BRAY beobachtete *rasche* Verlauf der *dritten* Reaktion in (14), welche nach den Mechanismen (16), (18) und (20) in folgende Teilvorgänge zerlegt werden muß:

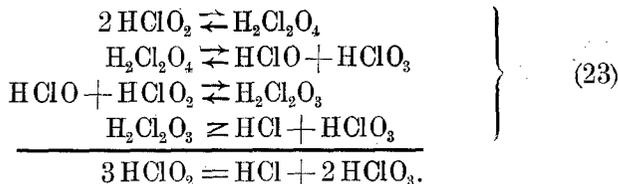


Die *wechselseitigen* Beziehungen zwischen dem BRAYSCHEN und dem LUTHER-DOUGALLSCHEN Zeitgesetz sind noch nicht näher untersucht.

Wenn schließlich die Konzentration von HCl so klein ist, daß die *erste* Reaktion in (20) nicht mehr laufendes Gleichgewicht sein kann, so muß die Chlorsäure bei gehöriger Konzentration nach einem anderen Schema zerfallen. Der Zerfall geht dann nach der *dritten* Reaktion in (13) als Bruttovorgang nach folgendem Mechanismus:

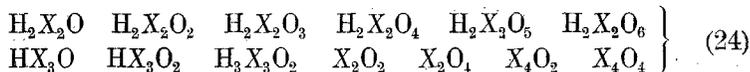


vor sich. Das Zeitgesetz dieses Bruttovorganges ist noch nicht gemessen worden. Das Schema (22) ist ein *Analogon* zu dem spontanen Zerfall der Hypohalogenite bei *kleiner* Halogenidkonzentration. Ein weiteres *analoges* Schema führt zum spontanen Zerfall der chlorigen Säure nach der *ersten* Gleichung in (14):



Mit Hilfe der in unsere Reaktionswege aufgenommenen instabilen Zwischenstoffe lassen sich auch die übrigen Bruttoreaktionen in (14) und (15) leicht deuten. Diese Deutungen sind jedoch vorläufige. Die endgültige Lösung des Problems hat die genaue Kenntnis der Zeitgesetze der Reaktionen von HClO<sub>2</sub> und ClO<sub>2</sub> zur Voraussetzung. Die Untersuchungen wären im Anschluß an die BRAYSCHEN Messungen zu machen.

Übersehen wir nunmehr die Reaktionsbahnen, welche bei der Bildung und dem Zerfall der Halogenate durchlaufen werden, so stoßen wir — wenn das Halogen mit X bezeichnet wird — auf folgende *instabile Zwischenstoffe*, auf deren Bildung aus den Zeitgesetzen geschlossen werden kann:



Diese „Instabilen“ sind von anderer Bauart als die *stabilen, isolierbaren Stoffe*:



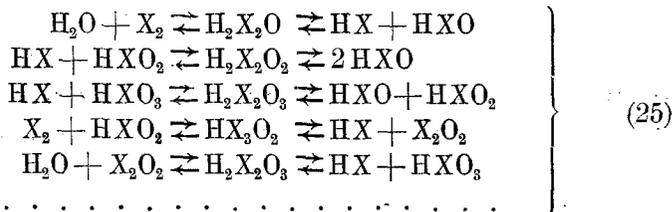
und *gegen* die Existenz dieser Instabilen mag sich nicht nur das „chemische Gefühl“, sondern auch die Strukturchemie und „Molekülbaulehre“ wenden.

In der Tat sind die Instabilen „chemische Kartenhäuser“, und das ist gerade die Ursache, *warum* die Reaktionen zwischen den reaktionsträgen, stabilen Stoffen über die reaktionsfähigen Kartenhäuser führen. Dieser Verlauf folgt aus *zwei Prinzipien*, die seit langem bekannt sind und bis auf unsere Tage immer wieder vertreten wurden<sup>10</sup>:

1. Das VAN'T HOFFSCHE „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“. Es besagt, daß die Urreaktionen *monomolekular* und *bimolekular* sind. Urreaktionen höherer Ordnung sind unwahrscheinlich, d. h. sie verlaufen gegenüber den ersteren zu langsam.

2. Die „ARMSTRONGSCHE Hypothese“. Sie besagt, daß der Weiterreaktion *zweier* Moleküle die Bildung eines *Additionsproduktes* vorausgeht. Die zwei zu einem lockeren Additionsprodukt zusammentretenden Moleküle können identisch oder verschieden sein.

Unsere Instabilen (24) sind ARMSTRONGSCHE *Additionsprodukte*, die in dem Maße wieder zerfallen, als sie sich bilden:



Die Reaktionsfolgen in (25) verlaufen sehr wahrscheinlich wieder über Zwischenstufen, indem für (25) zu setzen ist:

<sup>10</sup> Vgl. u. a. J. BRODE, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 214; E. BRUNNER, Z. physikal. Chem. 52, 1905, S. 89; R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL, Z. physikal. Chem. 62, 1908, S. 235; F. RASCHIG, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 2088; J. M. KOLTHOFF, Z. anal. Chem. 60, 1921, S. 343; W. MANCHOT und H. SCHMID, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 98. J. BRODE ist der Auffassung, daß es *nur bimolekulare* Urreaktionen gibt. Das steht aber in Widerspruch mit der ARMSTRONGSCHEN Hypothese, wonach das Additionsprodukt grundsätzlich nach einer *reversiblen* Reaktion entsteht, die inverse Reaktion also notwendig *monomolekular* sein muß.



Die Reaktion wurde bei Gegenwart von arseniger Säure als Abfangmittel gemessen.

Für die Reaktion des Bromats wurde gefunden:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}']^2 \{0.09 [\text{Cl}'] + 300 [\text{Br}'] + 5800 [\text{J}']\}$$

Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten beider Zeitgleichungen gelten für verdünnte Lösungen.

Die *Bromat-Bromidreaktion* bei sehr hoher Bromidkonzentration verläuft nach dem Zeitgesetz einer Nebenwirkung. Auf verdünnte Lösungen extrapoliert, lautet das Zeitgesetz der Nebenwirkung:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}']^2 \{300 [\text{Br}'] + 34 [\text{Br}']^2\}$$

Die Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze, namentlich der Chlorat-Chloridreaktion, wurden diskutiert.