

# Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf kinetischem Wege

Von

A. SKRABAL und A. BERGER

wirkl. Mitgl. d. Akad.  
d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 5. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

## Theoretischer Teil.

In einer Zusammenfassung<sup>1</sup> der bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Kinetik der Halogenbleichlaugen-Reaktionen wurde dargetan, daß sich eine ganze Reihe von *Gleichgewichtskonstanten* aus den Geschwindigkeitskonstanten der Zeitgesetze, also auf *kinetischem Wege*, in Übereinstimmung mit den aus statischen Messungen gewonnenen Werten ermitteln läßt. Es sollte nunmehr gezeigt werden, daß letzteres auch für die *Konstante der elektrolytischen Dissoziation* der unterchlorigen Säure:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \delta \quad (1)$$

zutrifft.

Die Bestimmung dieser Konstante auf *statischem Wege* erfolgt in der Regel so, daß neben der Gesamtkonzentration der unterchlorigen Säure entweder der dissoziierte oder der undissoziierte Anteil ermittelt wird. Letzterer setzt sich aber — wie seit langer Zeit angenommen wird — aus der unterchlorigen Säure selbst und ihrem *Anhydrid*  $\text{Cl}_2\text{O}$  zusammen. In dem Nenner des Bruches in (1) kommt dann an Stelle von  $[\text{HClO}]$  die Summe  $[\text{HClO}] + 2[\text{Cl}_2\text{O}]$  zu stehen. Was derart ermittelt wird, ist die scheinbare oder „*apparente*“ Dissoziationskonstante. Sie ist — wie im Falle der Kohlensäure — eine wahre „*Konstante*“, wenn aus *einem* Mol der Säure *ein* Mol des Anhydrids entsteht. Wenn hingegen — wie in unserem Falle — *ein* Mol des Anhydrids aus *zwei* Molen der Säure gebildet wird, so ist die *apparente* „*Konstante*“ nicht mehr konstant, sondern eine *Konzentrationsfunktion*. Letztere ist nur dann konstant und mit der „*wahren Disso-*

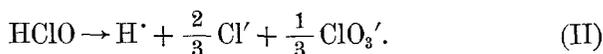
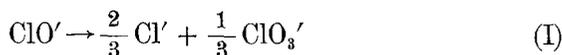
<sup>1</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232. Hier auch die weitere Literatur.

ziationskonstante“ identisch, wenn  $2[\text{Cl}_2\text{O}]$  gegenüber  $[\text{HClO}]$  zu vernachlässigen ist. Das scheint nun zuzutreffen, denn nach St. GOLDSCHMIDT<sup>2</sup> gilt für  $0^\circ$  das Gleichgewicht:

$$\frac{[\text{Cl}_2\text{O}]}{[\text{HClO}]^2} = 9'6 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

woraus in der Tat folgt, daß für *verdünnte* Lösungen — und nur solche gelangen zur Untersuchung —  $2[\text{Cl}_2\text{O}]$  gegenüber  $[\text{HClO}]$  gehörig klein ist. Der geringe Anhydrierungsgrad folgt auch aus der Farbe der Lösungen der unterchlorigen Säure und ihrer Salze. Sie ist ein *helles*, grünstichiges *Gelb*, während das Anhydrid und seine Lösungen *tief braungelb* gefärbt sind.

Grundsätzlich kann man *alle* Zeitgesetze, an welchen  $\text{HClO}$  beteiligt ist, benutzen, um das  $\delta$  aus der Kinetik der Chlorbleichlaugen zu ermitteln. Wir haben im folgenden nur jene Zeitgesetze herangezogen, die in den Lösungen zu beobachten sind, welche als „*Bleichhalogen*“ nur  $\text{HClO}$  und  $\text{ClO}'$  enthalten und *möglichst frei von Halogenion*  $\text{Cl}'$  sind. In diesen Lösungen verlaufen die Vorgänge:

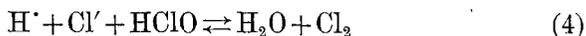


Solange noch Hypochlorit neben  $\text{HClO}$  im kommen-surablen Ausmaße vorhanden ist, wird in den aus  $\text{NaClO}$  und  $\text{HClO}$  bereiteten Lösungen das nach (II) gebildete Wasserstoffion sofort nach:



weitgehend abgefangen, und da die Addition von (II) und (3) die Gleichung (I) ergibt, ist *bis zum Aufbrauch* des Hypochlorits die Reaktion (I) *alleinige „Bruttoreaktion“*<sup>3</sup>.

Erst mit dem *Aufbrauch* von Hypochlorit folgt auf die Reaktion (II) der *rasche Vorgang*<sup>4</sup>:

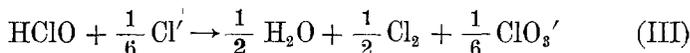


und da die Addition von (II) und (4):

<sup>2</sup> STEFAN GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 (1919) 753. Vgl. auch Gmelins Handbuch, System-Nummer 6 (Berlin 1927) 256.

<sup>3</sup> Siehe A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. 33 (1927) 59.

<sup>4</sup> JE. A. SCHILOV und G. W. KUPINSKAJA, Compt. rend. Acad. Sciences URSS 1935 II, 222. Nach Chem. Zbl. 1936 I, 1562.



ergibt, ist alsdann (III) die *Bruttoreaktion*.

Für das Gleichgewicht (4) gilt für 25° nach A. A. JAKOWKIN<sup>5</sup>:

$$\frac{[\text{HClO}][\text{H}'][\text{Cl}']}{[\text{Cl}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}. \quad (5)$$

Insolange (I) *Bruttoreaktion* ist, verläuft der Vorgang der Chloratbildung nach den klassischen Untersuchungen von F. FOERSTER und seiner Schule<sup>6</sup> nach dem Zeitgesetze:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = k[\text{HClO}]^2[\text{ClO}'] \quad (6)$$

wo  $[\text{ClO}']$  *allein variabel* und  $[\text{HClO}]$  *konstant* ist.

In der Folge sei die Konzentration der unterchlorigen Säure mit  $u$ , die des Hypochlorits mit  $v$  bezeichnet. In den Lösungen der beiden ist alsdann die Konzentration des „*Bleichhalogens*“:

$$\Phi = u + v \quad (7)$$

oder — nach der Zeit differenziert —:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt}. \quad (8)$$

Wenn die Reaktion (I) *Bruttoreaktion* ist, ist  $u = \text{konstant}$  und daher nach (6) und (8):

$$-\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{dv}{dt} = k u^2 v \quad (9)$$

und integriert:

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{v_1}{v_2}, \quad (10)$$

wo  $k_1 = k u^2$  gesetzt ist und  $v_1$  und  $t_1$  bzw.  $v_2$  und  $t_2$  zugehörige Werte der Variablen sind.

Es ist klar, daß aus der Kinetik der Chloratbildung in Lösungen von HClO und NaClO *allein* der Wert von  $\delta$  *nicht* hervorgeht, denn die FOERSTERSche *Konstante*  $k$  steht in keinem Zusammenhang mit dieser Gleichgewichtsgröße. In den Lösungen, von HClO und NaClO ist die Wasserstoffionkonzentration  $h$  nach:

<sup>5</sup> A. A. JAKOWKIN, Z. physik. Chem. 29 (1899) 613. Siehe auch K. JELLINEK, Lehrb. physik. Chem. IV (Stuttgart 1933) 256.

<sup>6</sup> F. FOERSTER und F. JORRE, J. prakt. Chem. 59 (1899) 53. — F. FOERSTER, ebenda 63 (1901) 141 und Z. Elektrochem. 23 (1917) 137.

$$h = \delta \frac{u}{v} \quad (11)$$

definiert, und der Wert von  $k$  in (9) ist *unabhängig* von dem Werte  $\delta$  nach (11).

Das ändert sich sofort, wenn die Reaktionen (I) und (II) in einer *gepufferten Lösung* verlaufen. Ist  $\alpha$  die *saure*,  $\beta$  die *basische* Komponente des Puffers,  $\kappa$  die *bekannte* Pufferkonstante, ist ferner die „Pufferkapazität“ *entsprechend groß*, d. h.  $\Phi$  klein gegenüber  $\alpha$  und  $\beta$ , so ist das  $h$  nach:

$$h = \kappa \frac{\alpha}{\beta} \quad (12)$$

definiert und im Verlaufe eines Zeitversuches *konstant*. Dann ist:

$$u = \frac{h \Phi}{h + \delta} \quad v = \frac{\delta \Phi}{h + \delta}, \quad (13)$$

und setzt man das in das FOERSTERsche Zeitgesetz (9), so resultiert:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d\Phi}{dt} &= \frac{k \delta h^2}{(h + \delta)^2} \Phi = K \Phi^2 \\ K &= \frac{k \delta h^2}{(\delta + h)^2} = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß nunmehr  $v$  und  $u$  variabel sind, so zwar, daß  $u:v = h:\delta = \text{konst.}$

Die Integration von (14) ergibt:

$$K = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left[ \frac{1}{\Phi_2^2} - \frac{1}{\Phi_1^2} \right]. \quad (15)$$

Während die Reaktion von FOERSTER *erster Ordnung* in bezug auf *Hypohalogenit*  $v$  ist, ist unsere Reaktion *dritter Ordnung* in bezug auf das *Bleichhalogen*  $\Phi = u + v$ . Sowohl die *Reaktionsordnung*, als auch die *Variable* sind in (9) und (14) andere.

Die Konstante  $K$  des Zeitgesetzes (14) ist eine *Funktion der Acidität* die für ein *bestimmtes*  $h = \vartheta$  durch ein *Maximum* geht. Wir erfahren das Maximum durch Nullsetzung der Ableitung:

$$\frac{dK}{dh} = \frac{k \delta h (2\delta - h)}{(\delta + h)^3} = 0. \quad (16)$$

Hieraus folgt:

$$\delta = \frac{\vartheta}{2}. \quad (17)$$

Daß für  $h = \vartheta = 2\delta$  das  $K$  ein Maximum ist, ergibt sich aus:

$$\frac{d^2 K}{dh^2} = \frac{2k\delta(\delta^2 - 4\delta h + h^2)}{(\delta + h)^5} = -\frac{2k}{81\delta^2} < 0. \quad (18)$$

Bezeichnet  $\Lambda$  den *Maximalwert* von  $K$ , so ist:

$$\Lambda = \frac{4k}{27}. \quad (19)$$

Gehen wir mit  $h = 2\delta$  in die Gleichungen (13), so erhalten wir:

$$u = \frac{2}{3}\Phi \quad v = \frac{1}{3}\Phi. \quad (20)$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Bleichhalogen zu Chlorat umgesetzt wird, ist also ein *Maximum*, wenn das Bleichchlor zu *einem* Drittel als Hypochlorit und zu *zwei* Drittel als unterchlorige Säure vorliegt.

Wir haben daher in der Ermittlung des  $h = \vartheta$ , für welches das  $K$  durch ein *Maximum* geht, *eine* Methode, die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf *kinetischem Wege* zu bestimmen. Sie ergibt sich aus der Beziehung (17).

Wenn neben dem  $h$  noch die FOERSTERSCHE Konstante  $k$  *bekannt* ist, so folgt aus der zweiten Gleichung in (14) das  $\delta$  aus *jedem* Werte von  $K$  und nicht nur aus seinem Maximalwerte  $K = \Lambda$ . Aus (14) erhalten wir die Gleichung:

$$\delta^3 + 3h\delta^2 + h^2\left(3 - \frac{k}{K}\right)\delta + h^3 = 0, \quad (21)$$

die in  $\delta$  und in  $h$  dritten Grades ist. Weil

$$\frac{k}{K} \geq \frac{k}{\Lambda} = \frac{27}{4} = 6.75 > 3, \quad (22)$$

sind bis auf den Klammerausdruck alle Glieder der kubischen Gleichung *positiv*. Von den drei Wurzeln für  $\delta$  ist eine *negativ*, hat also *keinen* physikalischen Sinn. Von den beiden anderen Wurzeln gilt die eine *oder* die andere, je nachdem, ob die Reaktion, deren  $K$  gemessen wird, sich diesseits oder jenseits des Maximums befindet. Im Maximum selbst werden beide Wurzeln identisch.

Die physikalisch möglichen Wurzeln sind somit:

$$\sin 3\varepsilon = \sqrt{\frac{27K}{4k}} = \sqrt{\frac{K}{\Lambda}} \quad r = 2h \sqrt{\frac{k}{3K}} = 3h \sqrt{\frac{\Lambda}{K}} \quad (23)$$

$$y_1 = r \sin \varepsilon \quad \delta_1 = y_1 - h \quad h > \vartheta = 2\delta \quad (24)$$

$$y_2 = r \sin (60^\circ - \varepsilon) \quad \delta_2 = y_2 - h \quad h < \vartheta = 2\delta. \quad (25)$$

Analoges gilt, wenn die Gleichung (21) nach  $h$  aufgelöst wird. Von den beiden physikalisch möglichen Wurzeln ist — je nach der Lage von  $h$  gegenüber  $\vartheta$  — die eine oder die andere zu wählen.

Als Zahlenbeispiel sei angeführt:

$n=27 K:k$	1	2	3	4	3	2	1
$h:\delta$	0'278	0'500	0'815	2'00	5'41	10'20	23'87

Das *Maximum* der Geschwindigkeit liegt für  $n=4$  vor. Zu jedem anderen  $n$  gehören zwei Werte von  $h$ .

Die Berechnung von  $\delta$  aus  $K$  und der FOERSTERSCHEN Konstante  $k$  bzw. aus  $K$  und seinem Maximalwert  $\Lambda$  nach der kubischen Gleichung (21) ist der *zweite* Weg zur Bestimmung der Dissoziationskonstante aus kinetischen Daten.

Weitere Wege ergeben sich aus der Gleichung (14) durch *Degenerierung*. Wählen wir das  $h$  derart klein, daß es gegenüber  $\delta$  verschwindet, so folgt aus (13) und (14):

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = \frac{kh^2}{\delta^2} v^3. \quad (26)$$

Bruttoreaktion ist alsdann der Vorgang (I). Diese Bruttoreaktion geht auch in einer Lösung vor sich, welche *allein* NaClO enthält, und in der daher die Acidität durch die *Hydrolyse des Hypochlorits* bestimmt ist:



Ist die Konzentration von NaClO entsprechend groß, so gilt mit genügender Annäherung:

$$[\text{OH}'] = [\text{HClO}] = \sqrt{\Omega [\text{ClO}']} = \sqrt{\frac{wv}{\delta}}, \quad (28)$$

wo  $\Omega$  die Hydrolysekonstante des Hypochlorits und  $w = [\text{H}'][\text{OH}']$  das Ionenprodukt des Wassers bedeutet. Geht man mit diesem Werte von  $[\text{OH}']$  bzw.  $[\text{H}']$  in die Gleichung (26), so resultiert:

$$\frac{-dv}{dt} = \Omega k v^2 = \frac{wk}{\delta} v^2 = \lambda v^2. \quad (29)$$

Die Reaktion ist somit *zweiter* Ordnung in bezug auf Hypochlorit. Aus ihrer Konstante  $\lambda$  berechnet sich die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure zu:

$$\delta = \frac{wk}{\lambda} \quad (30)$$

wenn die FOERSTERsche Konstante  $k$  bekannt ist.

Das ist der *dritte* Weg zur kinetischen Ermittlung von  $\delta$ . Wir haben ihn *nicht* betreten, weil die Acidität in Lösungen von NaClO *nicht* sehr gut definiert ist. Solche Lösungen werden nämlich durch Neutralisation von NaClO + NaOH mit starken Säuren gewonnen, und von der Genauigkeit, mit welcher diese Neutralisation durchgeführt wird, wird die Acidität des Reaktionsgemisches wesentlich mitbestimmt.

Es liegt nahe, die gewünschte Acidität  $h \ll \delta$  nach Gleichung (12) durch einen *Puffer* zu definieren, und da die Bruttoreaktion (I) ohne wesentliche Änderung der Acidität verläuft, genügt eine *relativ kleine* Pufferkapazität, um das  $h$  während des Reaktionsverlaufes *konstant* zu halten. Alsdann folgt nach (26):

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dv}{dt} &= \frac{k h^3}{\delta^2} v^3 = K_1 h^2 v^3 \\ K_1 &= \frac{k}{\delta^2} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

eine Reaktion *dritter* Ordnung in bezug auf Hypochlorit. Ihre Konstante ist dem *Quadrate* der Wasserstoffionkonzentration proportional.

Aus dem  $K_1$  der Gleichung (31) und der FOERSTERschen Konstante folgt somit:

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} \quad (32)$$

als *vierte* Methode zur Ermittlung von  $\delta$ .

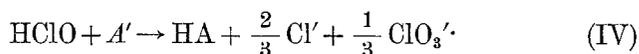
Wählen wir schließlich  $h \gg \delta$ , so wird  $\Phi = u$ , und die Gleichung (14) degeneriert zu:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-du}{dt} = \frac{k\delta}{h} u^3. \quad (33)$$

Würde das reagierende System lediglich aus einer Lösung von HClO bestehen, so würde die Bruttoreaktion (II) alsbald nach Reaktionsbeginn in die Bruttoreaktion (III) übergehen. Das Zeitgesetz dieser *raschen Reaktion* ist noch *unbekannt*. Der Verlauf nach (III) ist also zu *vermeiden*.

Das ist zu erreichen, wenn man  $h$  einerseits derart *groß* wählt, daß zwar  $\Phi = u$  ist, andererseits aber *nicht so groß*, daß

im Sinne des Gleichgewichtes (5) die Konzentration von  $\text{Cl}_2$  gegenüber der von  $\text{HClO}$  kommensurabel wird. Für  $[\text{HClO}] \sim [\text{Cl}'] = 0.1$  sind diese Bedingungen erfüllt, wenn  $h = 10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  gewählt wird. Ein geeigneter Puffer ist Acetat-Essigsäure. Die Anwesenheit von Acetation  $A'$  führt zur *Bruttoreaktion*:



Was die Anfangskonzentration von  $\text{HClO}$  anlangt, so darf nicht wesentlich unter 0.1 herabgegangen werden, wenn die Reaktion gut meßbar sein soll. Dann müßte aber, wenn  $h$  konstant sein soll, zu sehr hohen Pufferkonzentrationen und also sehr konzentrierten Lösungen übergegangen werden. Es empfiehlt sich daher, das  $h$  variabel zu wählen.

Geht man von äquivalenten Mengen unterchloriger Säure und Acetat aus, so ist:

$$\left. \begin{aligned} [\text{HClO}] = [A'] = a - x = u \quad [\text{HA}] = c + x \\ h = z \frac{(c+x)}{(a-x)} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

und daher nach Gleichung (33):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} = \frac{k\delta}{z} \frac{(a-x)^4}{(c+x)} = K_0 \frac{(a-x)^4}{(c+x)} \\ K_0 = \frac{k\delta}{z} \quad K_2 = K_0 z = k\delta \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

oder integriert:

$$K_0 (t_2 - t_1) = \frac{a+c}{3} \left[ \frac{1}{u_2^3} - \frac{1}{u_1^3} \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{u_2^2} - \frac{1}{u_1^2} \right]. \quad (36)$$

Aus dem  $K_2$  in (35) und der FOERSTERSchen Konstante  $k$  folgt:

$$\delta = \frac{K_2}{k} \quad (37)$$

als fünfte Methode der kinetischen Ermittlung von  $\delta$ .

Bei unseren Methoden der kinetischen Bestimmung von  $\delta$  haben wir uns der Gleichgewichtskonstanten  $z$  der Puffergemische bzw. der Gleichgewichtskonstante  $w$  bedient. Da man auch diese Gleichgewichtskonstanten auf kinetischem Wege zu ermitteln vermag, so ist damit auch die Gleichgewichtskonstante  $\delta$  auf rein kinetischem Wege festgelegt.

Zur Berechnung von  $\delta$  nach (30), (32) und (37) bedarf es der Kenntnis der FOERSTERSchen Konstante  $k$ . Nicht benutzt wird diese kinetische Konstante bei der Ermittlung des  $\delta$  nach (17) und aus der kubischen Gleichung (21), wenn man  $\varepsilon$  und  $r$  aus  $\Lambda$  berechnet. Aber auch aus den Gleichungen (30), (32) und (37) läßt sich das  $k$  eliminieren. Wir erhalten derart:

$$\delta = \frac{\lambda}{w K_1} \quad (38) \qquad \delta = \sqrt{\frac{w K_2}{\lambda}} \quad (39) \qquad \delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} \quad (40)$$

und haben also fünf Methoden, das  $\delta$  auch ohne Kenntnis von  $k$  zu berechnen.

Letzten Endes führen aber alle Methoden auf die FOERSTERSche Zeitgleichung zurück, von der wir ausgehend — unter Anwendung von Gleichgewichtsbeziehungen — zu den anderen Zeitgesetzen (14), (29), (31), und (33) gelangten. Es ist daher nicht nur bemerkenswert, sondern besonders zu betonen, daß unsere Überlegungen und Rechenergebnisse davon unabhängig sind, welchen „Reaktionsmechanismus“ oder welches „Schema von Urreaktionen“ wir dem FOERSTERSchen Zeitgesetz zugrundelegen. Unsere Rechnungen sind also frei von Hypothesen und notwendig richtig, wenn das FOERSTERSche Zeitgesetz richtig ist, d. h. durch das Experiment gestützt wird.

Von der Genauigkeit, mit welcher sich das FOERSTERSche Zeitgesetz im Experimente realisieren läßt, ist auch die Zuverlässigkeit des ermittelten Wertes  $\delta$  der Dissoziationskonstante abhängig. Hierin liegen aber die Schwierigkeiten.

Einmal ist festzustellen, daß die Geschwindigkeit der Bleichlaugenreaktionen im hohen Maße von der „Elektrolytwirkung“ beeinflußt wird. In vielen ähnlichen Fällen trägt man diesem Umstand durch Anwendung der BRÖNSTEDSchen Geschwindigkeitsgleichung<sup>7)</sup> Rechnung. Die theoretische Begründung<sup>8)</sup>, welche wir für diese Gleichung gegeben haben, setzt die genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus voraus. Insoweit letzterer nicht feststeht, scheint uns das Operieren mit Aktivitätskoeffizienten in der Kinetik verfrüht. Bei hoher Elektrolytkonzentration spielt noch der „kinetische Mediumkoeffizient“ mit hinein, welcher theoretisch dermalen gar nicht zu fassen ist.

<sup>7)</sup> J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169 und **115** (1925) 337.

<sup>8)</sup> A. SKRABAL, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 247 und Mh. Chem. **55** (1930) 225; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **139** (1930) 117.

Wenn es sich nur um *relative* Werte von Geschwindigkeitskonstanten handelt, so kann man in den Zeitversuchen, deren Meßergebnisse in *Relation* gebracht werden sollen, die Wirkung eines Elektrolyten in dem einen Versuche durch die Wirkung eines gleichartigen Elektrolyten in dem anderen Versuche ausbalancieren<sup>9</sup>, also in beiden Zeitversuchen bei gleicher ionaler Konzentration arbeiten. Dieses Verfahren, das leider nicht immer anwendbar ist, ist ein empirischer Notbehelf, der bei der Aufdeckung der „Ordnung“ einer Reaktion wertvolle Dienste zu leisten vermag, aber keine exakten Werte für Geschwindigkeitskoeffizienten liefert.

Viel *schwerwiegender* ist der Umstand, daß die *einfachen Zeitgesetze* der Halogenbleichlaugen entweder Glieder einer „*Nebenwirkung*“ oder „*Grenzzeitgesetze*“ sind, die unter „*Zeitgesetzwechsel*“ ineinander übergehen. Diese Grenzzeitgesetze sind degenerierte Formen eines „*allgemeinen Zeitgesetzes*“, das bei den Halogenbleichlaugen-Reaktionen dormalen kaum bekannt ist. Die Grenzzeitgesetze haben daher einen begrenzten Gültigkeitsbereich<sup>10</sup>.

Alle Umstände sprechen dafür, daß auch die FOERSTERSche *Zeitgleichung* (6) ein solches Grenzzeitgesetz ist, dessen *Gültigkeitsbereich* begrenzt und von den Konzentrationen von  $\text{ClO}' + \text{HClO}$ ,  $\text{H}'$  und  $\text{Cl}'$  abhängig ist.

So geht das FOERSTERSche Zeitgesetz einerseits mit *wachsender* Konzentration von  $\text{Cl}'$  und  $\text{H}'$  in ein Zeitgesetz über, das bei der *Jodreaktion* zuerst von E. L. C. FORSTER<sup>11</sup> aufgezeigt wurde und bei der Chlorreaktion mutmaßlich von der Form ist:

$$\frac{-d[\text{HClO}]}{dt} = \text{prop.} [\text{H}'] [\text{Cl}'] [\text{HClO}]^2. \quad (41)$$

Andererseits wird das FOERSTERSche Zeitgesetz auch mit *abnehmender* Acidität von anderen Zeitgesetzen abgelöst.

So findet H. KAUFFMANN<sup>12</sup> in Lösungen von  $[\text{NaClO}] = 0'05$  bis  $1'2$  und  $[\text{NaOH}] = 0'003$  bis  $0'09$  das Zeitgesetz:

$$\frac{-[\text{ClO}']}{dt} = \text{prop.} \frac{[\text{ClO}']^2}{[\text{OH}']}$$

<sup>9</sup> Siehe A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 57.

<sup>10</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228 u. 232.

<sup>11</sup> E. L. C. FORSTER, J. physic. Chem. **7** (1903) 640.

<sup>12</sup> H. KAUFFMANN, Z. angew. Ch. **37** (1924) 364; **43** (1930) 840; **44** (1931) 104; Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 179. Vgl. ferner JOSEPH J. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930) 97; Z. Elektrochem. **37** (1931) 20; Z. angew. Ch. **44** (1931) 102 u. 105.

dessen Reaktion durch Elektrolyte stark beschleunigt wird. In unseren Einheiten (Mole je Liter und Minute) und für 25° ergaben die Messungen von KAUFFMANN im Mittel rund:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = 4 \cdot 10^7 [\text{H}'] [\text{ClO}']^2. \quad (42)$$

In Lösungen von  $[\text{NaClO}] = 1$  und  $[\text{NaOH}] = 0.05$  bis 2 finden F. FOERSTER und P. DOLCH<sup>13</sup> bei 25° in obigen Einheiten:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = 1.7 \cdot 10^{-6} [\text{ClO}']^2. \quad (43)$$

Der begrenzte Gültigkeitsbereich des FOERSTERSchen Zeitgesetzes ist der Hauptgrund, warum die von uns ermittelte Konstante der Dissoziation der unterchlorigen Säure nur geringe Ansprüche auf Genauigkeit erheben darf.

### Experimenteller Teil.

In Ansehung der Natur der FOERSTERSchen Zeitgleichung als Grenzzeitgesetz waren wir bestrebt, mit Lösungen zu arbeiten, die *möglichst frei von Chlorion* sind. Bei der Bereitung der Reaktionsgemische sind wir daher von dem *kristallisierten Natriumhypochlorit* ausgegangen, das wir im wesentlichen nach dem Verfahren von M. P. APPLEBEY<sup>14</sup> bereiteten.

Das *erste*, schöne lange Nadeln bildende Kristallisat von Natriumhypochlorit-Hydrat wurde über einer feynlöchrigen Nutsche zur Befreiung von Ätznatron scharf abgesaugt, mit unterkühltem Wasser dreimal abgedeckt, in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung durch Kühlung und Impfung das *zweite* Kristallisat ausgeschieden und abgesaugt.

Aus dem zweiten Kristallisat wurden „Standlösungen“ bereitet. Über ihre Zusammensetzung und Haltbarkeit unterrichtet folgende Übersicht.

	NaClO	NaOH	NaCl
Frisch bereitet:	3.402	0.064	0.010
Nach 3 Tagen:	3.331	0.064	0.180
Frisch bereitet:	3.003	0.060	0.036
Nach 2 Tagen:	2.978	0.060	0.150

Lösungen mit einem höheren Gehalt an NaOH erwiesen sich als haltbarer. Die Analyse wurde nach F. FOERSTER und F. JORRE<sup>15</sup> vorgenommen.

<sup>13</sup> F. FOERSTER und P. DOLCH, Z. Elektrochem. 23 (1917) 137.

<sup>14</sup> M. P. APPLEBEY, J. chem. Soc. London 115 (1919) 1106.

<sup>15</sup> F. FOERSTER und F. JORRE, Z. anorg. allg. Chem. 23 (1900) 158 u. 181.

Am *Kopf* der folgenden Zeitversuche ist die Zusammensetzung der Reaktionsgemische in Molen je Liter angegeben. Zu ihrer Bereitung wurde Schwefelsäure verwendet und letztere derart bemessen, daß sie einerseits zur Neutralisation der in der Standlösung vorhandenen Lauge, andererseits zur Überführung von NaClO in die gewünschte Menge HClO hinreichte. Die *Temperatur* ist bei allen Versuchen 25°, die Konzentrationseinheit Mole je Liter, Zeiteinheit die *Minute*.

Die klassischen Messungen von F. FOERSTER, die zeitlich schon weit zurückliegen, sind unseres Wissens kaum nachgeprüft worden. Wir haben daher zunächst diese Messungen wiederholt und überprüft.

1. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0442 HClO

$t_2 - t_1$	—	79	74	107	82	60
$\Phi$	0'1114	0'0955	0'0842	0'0706	0'0630	0'0592
$v$	0'0672	0'0513	0'0400	0'0264	0'0188	0'0150
$10^3 k_1$	—	3'42	3'36	3'88	4'14	3'76
$k_3$	—	0'107	0'213	0'278	0'314	0'278

2. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0191 HClO

$t_2 - t_1$	—	182	176	204	833	226	442
$\Phi$	0'1186	0'1088	0'0995	0'0892	0'0566	0'0501	0'0401
$v$	0'0995	0'0897	0'0804	0'0701	0'0375	0'0310	0'0210
$10^4 k_1$	—	5'69	6'21	6'73	7'51	8'42	8'81
$10^3 k_3$	—	3'86	4'71	6'05	11'2	19'1	25'3

3. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0776 HClO

$t_2 - t_1$	—	38	33	40	24	27
$\Phi$	0'1690	0'1393	0'1203	0'1037	0'0970	0'0916
$v$	0'0914	0'0617	0'0427	0'0261	0'0194	0'0140
$10^2 k_1$	—	1'03	1'12	1'23	1'23	1'21
$10 k_3$	—	2'16	2'67	2'99	2'76	2'42

4. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0393 HClO

$t_2 - t_1$	—	68	70	152	200	904
$\Phi$	0'1352	0'1211	0'1079	0'0848	0'0628	0'0409
$v$	0'0959	0'0818	0'0686	0'0455	0'0235	0'0016
$10^3 k_1$	—	2'34	2'52	2'72	3'30	2'97
$10 k_3$	—	0'99	1'26	1'75	2'86	1'90

5. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0180 HClO

$t_2 - t_1$	—	183	162	148	873	196	2783
$\Phi$	0'1128	0'1042	0'0966	0'0901	0'0583	0'0530	0'0222
$v$	0'0948	0'0862	0'0786	0'0721	0'0403	0'0350	0'0042
$10^4 k_1$	—	5'20	5'70	5'83	6'66	7'19	7'62
$10^2 k_3$	—	3'69	4'64	5'40	9'80	15'8	30'0

## 6. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0200 HClO

$t_2 - t_1$	—	133	178	192	951	476	968
$\Phi$	0'1136	0'1073	0'0980	0'0887	0'0529	0'0414	0'0289
$v$	0'0936	0'0873	0'0780	0'0687	0'0329	0'0214	0'0089
$10^4 k_1$	—	5'23	6'31	6'61	7'72	7'84	8'99
$10^2 k_3$	—	3'52	4'86	5'98	12'1	23'8	31'7

Unter  $k_1$  findet sich die aus der variablen Hypochloritkonzentration  $v$  nach (10) berechnete *Konstante erster Ordnung*. Auf den Koeffizienten  $k_3$  wird im folgenden Kapitel zurückgekommen werden. Die reagierenden Lösungen zeigten zunächst *keinen* Chlorgeruch, wurden aber die Messungen soweit ausgedehnt, daß  $v = \Phi - u$  *negativ* wurde, so war alsbald Chlorgeruch merklich, der immer deutlicher wurde. Dieselben Beobachtungen hat auch F. FOERSTER gemacht. Es rührt dies davon her, daß nur solange (I) Bruttoreaktion ist, als  $\Phi < u$ . Wenn  $\Phi \sim u$  geworden, so verläuft von da ab die Reaktion (III) als Bruttoreaktion, welche einem anderen, noch nicht erforschten Zeitgesetz unterliegt. Das *Bleichhalogen*  $\Phi$  setzt sich alsdann im wesentlichen nach  $\Phi = [\text{HClO}] + [\text{Cl}_2]$  zusammen.

Die Koeffizienten  $k_1$  sind nur annähernd konstant und zeigen im allgemeinen eine Tendenz zum *Ansteigen*. Das läßt vermuten, daß die Reaktion — ähnlich der analogen Brom- und Jodreaktion — durch *Chlorion*, das sich im Verlaufe des Vorganges (I) bildet, *beschleunigt* wird. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden folgende Messungen, die mit Versuch 6 vergleichbar sind, gemacht.

## 7. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0200 HClO + 0'2 NaCl

$t_2 - t_1$	—	124	182	189	955	475	971
$\Phi$	0'1134	0'1051	0'0929	0'0813	0'0439	0'0345	0'0251
$10^4 k_1$	—	7'50	8'47	9'14	9'81	10'41	10'50

8. Versuch: 0'1 NaClO + 0'0200 HClO + 0'2 NaNO<sub>3</sub>

$t_2 - t_1$	—	121	184	188	958	474	962
$\Phi$	0'1146	0'1081	0'0985	0'0887	0'0520	0'0405	0'0280
$10^4 k_1$	—	5'88	6'27	7'09	7'97	9'39	9'78

In Versuch 7 wurde — neben den geringen in der Standardlösung schon vorhandenen Mengen an Chlornatrium — ein Zusatz von 0'2 NaCl gemacht, in Versuch 8 ein solcher an Natriumnitrat. In beiden Versuchen sind die Koeffizienten  $k_1$  *größer* als in Versuch 6. Elektrolyte *beschleunigen* also, doch ist die Wirkung von NaCl *stärker* als die von NaNO<sub>3</sub>, so daß dem NaCl über die Elektrolytwirkung hinaus eine *spezifische Chlorionwirkung* zuzukommen scheint.

Die FOERSTERSche *Konstante*  $k = k_1 : u^2$  wurde daher aus den *Anfangswerten* der Versuche 1 bis 6 berechnet, weil zu Beginn der Reaktion die Chlorionkonzentration am kleinsten und die Gleichung (6) als Grenzeitgesetz am besten erfüllt ist.

## Übersicht 1.

Versuch:	1	2	3	4	5	6
$u$	0'0442	0'0191	0'0776	0'0393	0'0180	0'0200
$10^3 k_1$	3'39	0'569	10'3	2'34	0'520	0'523
$k$	1'74	1'56	1'72	1'52	1'60	1'31

Der Koeffizient  $k = k_1 : u^2$  ist genügend *konstant*, wenn man bedenkt, daß  $k_1$  um das 20fache variiert. Als Generalmittel setzen wir:

$$k = 1'57, \quad (44)$$

in bester Übereinstimmung mit  $k = 1'6$ , welcher Wert sich aus den FOERSTERSchen Messungen berechnet.

Wir gehen nun zu den Messungen bei *konstanter Acidität* über. Weil die Puffersalzkonzentration in Ansehung der Elektrolytwirkung *nicht allzu groß* gewählt werden darf, so sollte  $\Phi$  *sehr klein* gemacht werden. Alsdann verläuft die Reaktion unerwünscht langsam. Wir sind die mittlere Linie gegangen, indem wir die Anfangskonzentration  $\Phi = 0'01$  wählten und dafür eine weniger gute Konstanz von  $h$  in Kauf nahmen.

Wir geben als Beleg eine Messung wider, von den übrigen nur das Ergebnis in Mittelwerten.

9. Versuch:  $0'01 \text{ NaClO} + 0'2 \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 0'2 \text{ KH}_2\text{PO}_4$

$t_2 - t_1$	—	1001	1409	1442	1408	2932
$10^3 \Phi$	9'24	8'89	8'48	8'03	7'69	7'04
$K$	—	0'47	0'44	0'56	0'49	0'56

Der Koeffizient  $K$  ist die nach (15) berechnete Konstante dritter Ordnung, seine Beziehung zu  $h$ ,  $k$  und  $\delta$  folgt aus (14). Für die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe haben wir den runden Wert  $2'10^{-7}$  genommen.

## Übersicht 2.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0'2	0'2	0'2	0'1	0'05
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0'05	0'08	0'2	0'2	0'2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	—	—	—	0'1	0'15
$\text{KNO}_3$	0'15	0'12	—	—	—
$10^7 h$	0'5	0'8	2'0	4'0	8'0
$K$	0'384	0'472	0'500	0'364	0'236
$10^8 \delta$	6'1	6'4	7'8	6'8	7'0

In den Lösungen der fünf Reaktionen besteht also gleiche ionale Konzentration. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Maximum der Geschwindigkeit bei einem  $10^7 h$  zwischen 0·8 und 2·0 liegt. Eine Interpolation des Maximums verbietet sich in Ansehung der geringen Meßgenauigkeit und der ungenügenden Konstanz der Acidität. Wir begnügen uns daher mit der Einschließung nach Gleichung (17):

$$10^8 \delta = 4 \text{ bis } 10. \quad (45)$$

Das Minimum von  $K$  ist nach dem Ausfall der Messungen ungefähr:

$$\Lambda = 0\cdot51. \quad (46)$$

Nach dem Werte (44) von  $k$  wäre nach (19) zu erwarten gewesen:

$$\Lambda = \frac{4 \cdot 1\cdot57}{27} = 0\cdot23, \quad (47)$$

also eine *geringere* Maximalgeschwindigkeit. Berechnen wir umgekehrt aus  $\Lambda = 0\cdot51$  die FOERSTERSche Konstante, so folgt:

$$k = 3\cdot44. \quad (48)$$

Die Unstimmigkeit ist durch die Elektolytwirkung genügend erklärt. Wegen dieser Unstimmigkeit kann das  $\delta$  nach den Formeln (23) bis (25) *nicht* mit Hilfe des  $k = 1\cdot57$  (44), sondern nur aus  $\Lambda = 0\cdot51$  (46) berechnet werden. Man erhält derart die in der letzten Zeile der Übersicht 2 angeführten Beträge. Der Mittelwert ist:

$$\delta = 6\cdot82 \cdot 10^{-8}, \quad (49)$$

in Übereinstimmung mit der Einschließung (45).

Nach dem Ausfall unserer bisherigen Messungen liegt das *Bleichhalogen als Hypochlorit* vor, wenn  $h$  etwa 100 mal kleiner gewählt wird als das  $\delta$  nach (49). Das ist der Fall, wenn wir einen *Borsäure-Borat-Puffer* benutzen und die Dissoziationskonstante der Borsäure mit etwa  $z = 6 \cdot 10^{-10}$  in Rechnung setzen. Den Verlauf der Chloratbildung in einer solchen Lösung zeigen die folgenden Messungen.

10. Versuch: 0·5 NaClO + 0·2 NaBO<sub>2</sub> + 0·4 HBO<sub>2</sub>

$t_2 - t_1$	—	98	467	909	414	1058	1356	1438
$v$	0·4982	0·4960	0·4857	0·4626	0·4522	0·4232	0·3893	0·3582
$10^4 k_3$	—	1·84	1·86	2·39	2·63	3·28	3·74	4·15
$10^4 k_2$	—	0·82	0·92	1·13	1·21	1·43	1·52	1·56

11. Versuch: 0'5 NaClO + 0'2 NaBO<sub>2</sub> + 0'4 HBO<sub>2</sub> + 0'2 NaCl

$t_2 - t_1$	—	98	469	915	408	1058	1356	1438
$v$	0'4973	0'4946	0'4790	0'4420	0'4243	0'3844	0'3379	0'2969
$10^4 k_3$	—	2'34	2'89	4'15	5'33	5'73	7'34	9'00
$10^4 k_2$	—	1'23	1'41	1'90	2'30	2'32	2'65	2'84

12. Versuch: 0'5 NaClO + 0'2 NaBO<sub>2</sub> + 0'4 HBO<sub>2</sub> + 0'2 NaNO<sub>3</sub>

$t_2 - t_1$	—	109	460	916	403	1058	1357	1439
$v$	0'4965	0'4938	0'4816	0'4496	0'4359	0'4000	0'3585	0'3260
$10^4 k_3$	—	2'06	2'29	3'47	3'90	4'66	5'65	5'66
$10^4 k_2$	—	1'01	1'11	1'62	1'74	1'94	2'14	1'93

13. Versuch: 0'5 NaClO + 0'2 NaBO<sub>2</sub> + 0'2 HBO<sub>2</sub>

$t_2 - t_1$	—	1375	1472	1354	1440
$v$	0'4946	0'4866	0'4786	0'4710	0'4621
$10^4 k_3$	—	0'498	0'482	0'521	0'611
$10^4 k_2$	—	0'240	0'238	0'244	0'285

Die Koeffizienten *dritter* Ordnung  $k_3 = K_1 h^2$ , die nach Gleichung (31) *konstant* sein sollen, *steigen* im allgemeinen *an*, selbst die Koeffizienten zweiter Ordnung zeigen noch einen ansteigenden Gang. Hieraus wäre zu schließen, daß das im Zuge der Reaktion entstehende Chlorion beschleunigt. Ähnlich wie die Versuche 7 und 8 zeigen die Versuche 11 und 12, daß die Wirkung von NaCl tatsächlich eine etwas stärker beschleunigende ist als die von NaNO<sub>3</sub>. Wir wollen daher zur Berechnung von  $\delta$  wieder die Anfangswerte der Koeffizienten benutzen. Wesentlich ist, daß die Koeffizienten in Versuch 10 ( $h = 12 \cdot 10^{-10}$ ) rund *viermal* so groß sind als in Versuch 13 ( $h = 6 \cdot 10^{-10}$ ). Die Geschwindigkeit ist somit nach  $k_3 = K_1 h^2$  dem Quadrate der Acidität proportional, wie es Formel (31) verlangt. Aus den angeführten und zwei weiteren Versuchen berechnet sich im Mittel:

$$K_1 = 1'48 \cdot 10^{14}. \quad (50)$$

Die folgenden Versuche wurden mit einem Carbonat-Bicarbonat-Puffer ungefähr gleicher Acidität angestellt.

14. Versuch: 0'5 NaClO + 0'02 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0'4 NaHCO<sub>2</sub> + 0'02 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$t_2 - t_1$	—	185	177	243	787	647	2300
$v$	0'4984	0'4612	0'4293	0'3918	0'3093	0'2638	0'1839
$10^3 k_3$	—	1'82	2'04	2'24	2'50	3'10	3'28

15. Versuch: 0'5 NaClO + 0'04 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0'4 NaHCO<sub>3</sub>

$t_2 - t_1$	—	203	242	788	205	444	2301
$v$	0'4959	0'4728	0'4491	0'3902	0'3775	0'3529	0'2688
$10^3 k_3$	—	1'00	1'00	1'02	1'10	1'14	1'26

Die Geschwindigkeit scheint hier eher der *ersten* als der *zweiten* Potenz der Wasserstoffionkonzentration proportional zu sein. Wir befinden uns offenbar an der *Grenze* der Gültigkeit des FOERSTERSCHEN Zeitgesetzes. Ein Zusatz von 0·2 NaCl zu dem Reaktionsgemisch des Versuches 15 zeigte sich *nicht* merklich wirksamer als ein solcher von 0·2 NaNO<sub>3</sub>.

In Ansehung dieser Sachlage berechnen wir das  $K_1$  *allein* aus Versuch 14 mit der *größeren* Acidität. Letztere ist, wenn wir für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $6 \cdot 10^{-10}$  benützen,  $h = 12 \cdot 10^{-10}$ . Da die Wiederholung des Versuches 14 als Anfangswert  $10^3 k_3 = 2\cdot00$  ergab, folgt als Mittelwert für  $K_1$  nach (31):

$$K_1 = 1\cdot33 \cdot 10^{15}. \quad (51)$$

Dieser Wert ist zehnmal so groß als der Wert (50) aus den Boratversuchen. Wenn man aber bedenkt, daß die Fehler in  $h$  mit dem Quadrate in die Rechnung eingehen und daß die Elektrolytkonzentration hier und dort eine andere ist, so ist die Übereinstimmung eine genügende. Wir dürfen daher aus (50) und (51) das *geometrische* Mittel nehmen und erhalten:

$$K_1 = 4\cdot44 \cdot 10^{14} \quad (52)$$

als wahrscheinlichsten Wert.

Somit berechnet sich für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure nach (32):

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} = \sqrt{\frac{1\cdot57}{4\cdot44 \cdot 10^{14}}} = 5\cdot95 \cdot 10^{-8}. \quad (53)$$

Schließlich haben wir die *Bruttoreaktion* (IV) in einer Essigsäure-Acetat- und einer Primär-Sekundärphosphat-Lösung untersucht.

16. Versuch: 0·2 HClO + 0·2 NaA

$t_2 - t_1$	—	67	159	116	94	915
$u$	0·1965	0·1776	0·1588	0·1504	0·1451	0·1187
$10^3 K_0$	—	3·09	4·92	5·79	6·15	6·86

Die „Konstante“  $K_0$  wurde nach (36) berechnet, indem  $a = 0\cdot2$  und  $c = 0$  gesetzt wurde. Sie *steigt stark an*, was offenbar auf die beschleunigende Wirkung des im Zuge der Reaktion entstehenden *Chlorions* zurückzuführen ist. Man könnte gegen die Benutzung derartiger „Konstante“ Bedenken geltend machen. Hier wäre zu sagen, daß die FOERSTERSCHE Zeitgleichung voraussichtlich nur bei *sehr kleinen* Chlorionkonzentrationen gilt, eine Bedingung, die eben *nur zu Anfang unserer Zeitversuche* einiger-

maßen erfüllt ist. Im übrigen entscheidet der Erfolg. Er liegt vor, wenn die von uns auf verschiedenen Wegen gewonnenen Werte von  $\delta$  übereinstimmen. Die Wirkung des Chlorions machte sich in unserem Zeitversuche auch insoferne geltend, als das Reaktionsgemisch nach weiteren 24 Stunden starken Chlorge-ruch zeigte.

Der angeführte und zwei weitere Acetatversuche mit wechselnder Konzentration ( $a = 0.1$ ) ergaben im Mittel für die Anfangskonstanten  $K_0 = 3.41 \cdot 10^{-3}$ . Hieraus berechnet sich nach (35), wenn die Dissoziationskonstante der Essigsäure zu  $\alpha = 1.86 \cdot 10^{-5}$  angenommen wird:

$$K_2 = 6.34 \cdot 10^{-8}. \quad (54)$$

Dann führen wir als Beleg einen Phosphatversuch an:

17. Versuch:  $0.1 \text{ HClO} + 0.1 \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 0.5 \text{ KH}_2\text{PO}_4$

$t_2 - t_1$	—	160	184	160	931	164
$u$	0.09897	0.09147	0.08487	0.08027	0.06392	0.06202
$K_0$	—	0.292	0.303	0.321	0.359	0.396

Hier ist  $a = 0.1$  und  $c = 0.5$  in die Formel (36) zu setzen. Dieser und zwei weitere Versuche mit anderen Konzentrationen ergaben für den Anfangswert von  $K_0$  im Mittel  $K_0 = 0.344$ . Hieraus berechnet sich ( $\alpha = 2 \cdot 10^{-7}$ ) nach (35):

$$K_2 = 6.88 \cdot 10^{-8}. \quad (55)$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, namentlich wenn man die größenordnungsmäßige Verschiedenheit von  $K_0$  bzw.  $\alpha$  in beiden Versuchsreihen berücksichtigt. Als Mittel wollen wir daher setzen:

$$K_2 = 6.61 \cdot 10^{-8}. \quad (56)$$

Aus  $k$  (44) und diesem Werte von  $K_2$  berechnet sich nach (37):

$$\delta = \frac{K_2}{k} = \frac{6.61 \cdot 10^{-8}}{1.57} = 4.20 \cdot 10^{-8} \quad (57)$$

und aus  $K_1$  (52) und  $K_2$  nach (40):

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} = \sqrt[3]{\frac{6.61 \cdot 10^{-8}}{4.44 \cdot 10^{14}}} = 5.30 \cdot 10^{-8} \quad (58)$$

und als *Generalmittel* aus allen vier Werten (49), (53), (57) und (58):

$$\delta = 5.56 \cdot 10^{-8}, \quad (59)$$

das also über einen Bereich von etwa *fünf Zehnerpotenzen der Acidität* verifiziert wurde.

### Bisherige Messungen.

Über die Ergebnisse der bisherigen Messungen der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure unterrichtet die folgende Tabelle.

Autor	Jahr	Temp.	$10^8 \delta$	Methode
W. NERNST <sup>13</sup>	1904	Raum	~1	Leitfähigkeit
J. SAND <sup>17</sup>	1904	17°	3·7	CO <sub>2</sub> -Löslichkeit
J. SAND <sup>17</sup>	1905	70°	9·35	Neutralisationswärme
W. A. NOYES u. T. A. WILSON <sup>18</sup>	1922	25°	0·067	Leitfähigkeit
F. G. SOPER <sup>19</sup>	1924	25°	1·0	Dampfdruck
F. GIORDANI <sup>20</sup>	1924	30°	5·1	Neutralisationswärme
F. H. YORSTON <sup>21</sup>	1931	Raum	~4	elektromotorisch
H. T. S. BRITTON u. E. N. DODD <sup>22</sup>	1933	15°	3·2	"
G. F. DAVIDSON <sup>23</sup>	1933	18°—20°	3·7	"
J. W. INGHAM u. J. MORRISON <sup>24</sup>	1933	18°	2·95	"
J. M. GALLART <sup>25</sup>	1933	25°	10·5	kinetisch
A. RIUS und V. ARNAL <sup>26</sup>	1933	25°	14·6	elektromotorisch

Die Methoden sind die elektrolytische *Leitfähigkeit*, die *elektromotorische* mit geeigneten Elektroden (Glaselektrode), die Berechnung aus der *Neutralisationswärme*, wenn die Konstante für *eine* Temperatur bekannt ist, die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in einer Lösung von NaClO und der Dampfdruck über der letzteren. Am genauesten sind offenbar die Messungen von INGHAM und MORRISON. Aus ihrem Ergebnis und der von J. SAND benutzten *Ionisationswärme* berechnet sich  $10^8 \delta = 3·4$  für 25°. Für dieselbe Temperatur ergibt sich auf die gleiche Weise aus den Messungen von BRITTON und DODD  $10^8 \delta = 3·9$ . Die Ergebnisse der übrigen Messungen aus neuerer Zeit sind alle *etwas höher*.

<sup>13</sup> W. NERNST, zitiert nach J. SAND.

<sup>17</sup> J. SAND, Z. physik. Chem. **48** (1904) 610 und **50** (1905) 465.

<sup>18</sup> W. A. NOYES und T. A. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1630.

<sup>19</sup> F. G. SOPER, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2227.

<sup>20</sup> F. GIORDANI, Gazz. chim. Ital. **54** (1924) 844.

<sup>21</sup> F. H. YORSTON, Pulp. Paper Mag. Canada **31** (1931) 374.

<sup>22</sup> H. T. S. BRITTON und E. N. DODD, Faraday Soc. Trans. **29** (1933) 537.

<sup>23</sup> G. F. DAVIDSON, Shirley Institute Memoirs **12** (1933) 1.

<sup>24</sup> J. W. INGHAM und J. MORRISON, J. chem. Soc. London **1933**, 1200.

<sup>25</sup> J. M. GALLART, Anales de la Soc. espan. de Fisica y Quimica **31** (1933) 422.

<sup>26</sup> A. RIUS und V. ARNAL, Anales de la Soc. espan. de Fisica y Quimica **31** (1933) 497.

Die Ermittlung von  $\delta$  auf *kinetischem Wege* hat allein J. M. GALLART versucht, doch hält seine Arbeit einer Kritik *nicht* stand. Die Gleichungen (14), (15) und (17) finden sich — von einigen Druckfehlern abgesehen — auch bei GALLART, aber er macht von diesen Gleichungen keinen richtigen Gebrauch.

GALLART bereitete seine Reaktionsgemische aus Natriumhypochloritlösungen und Schwefelsäure. Sie bestanden somit aus  $\text{ClO}' + \text{HClO}$ , und in *solchen Lösungen* verläuft die Chloratbildung zunächst nach der Bruttoreaktion (I) und dem Zeitgesetze (6) bzw. (9), und sie ist in *jenem Zeitpunkt ein Maximum*, wo das *variable*  $v$  gerade halb so groß ist wie das *konstante*  $u$ . Die Maximalgeschwindigkeit ist also nur dann zu beobachten, wenn von *vornherein*  $v > 0.5u$  ist. Die Beobachtung der Maximalgeschwindigkeit sagt daher nur aus, daß *nunmehr*  $v = 0.5u$  geworden ist, sie steht aber in *keiner* Beziehung zu  $\delta$ , denn für *jeden* Wert von  $\delta$  ist für  $v = 0.5u$  die Geschwindigkeit ein Maximum.

In der Tat ermittelt GALLART die Konstante  $\delta$  *nicht* aus kinetischen Messungen *allein*, sondern zieht auch das  $p_{\text{H}}$  seiner Reaktionsgemische heran. In Kenntnis des konstanten  $[\text{HClO}]$ , des aus der Analyse von  $\Phi$  nach  $[\text{ClO}'] = \Phi - u$  ermittelten Hypochlorits und des zugehörigen  $[\text{H}']$  kann man aber das  $\delta$  nach Gleichung (1) *direkt* berechnen, es *bedarf* also gar keiner kinetischen Messung mehr.

GALLART stellt eine *Reihe* von Reaktionsgemischen  $\text{ClO}' + \text{HClO}$  verschiedener Zusammensetzung her und gibt für *jeden* Zeitversuch das zugehörige  $p_{\text{H}}$  und die aus  $\Phi$  nach (15) berechnete „Konstante“  $K$  dritter Ordnung an. Diese Konstante ist aber nach (14) nur dann konstant, wenn  $h$  konstant ist. Das  $h$  ist aber bei GALLART *nicht* konstant, sondern wird im Zuge der Reaktion oder mit abnehmendem  $v$  nach (11) *immer größer*, so daß auch  $K$  *nicht* konstant sein kann. Unerklärlicherwise findet aber GALLART das  $K$  konstant. Auch das von GALLART für jeden Versuch angegebene  $p_{\text{H}}$  kann *nicht* konstant sein. Wahrscheinlich ist das angegebene  $p_{\text{H}}$  das zu *Beginn* des Versuches gefundene.

Der *Gang der Konstante  $K$  dritter Ordnung* in Lösungen von  $\text{HClO}$  und  $\text{NaClO}$  läßt sich leicht ermitteln. In solchen Lösungen ist:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = k u^2 v \quad (60)$$

wo die FOERSTERSche Konstante  $k$  wirklich konstant, im Experimente annähernd konstant ist. J. M. GALLART setzt hingegen:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = K(u+v)^3 = K\Phi^3 \quad (61)$$

wo  $K$  nicht konstant sein kann, sondern *variabel* sein muß, wenn  $k$  konstant ist. Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$k u^2 v = K(u+v)^3. \quad (62)$$

Statt nach dem Maximum von  $K$ , können wir auch nach dem *Minimum* von  $k:K$  fragen. Bezeichnet  $x = v:u$ , so können wir für (62) schreiben:

$$\frac{k}{K} = x^2 + 3x + 3 + x^{-1}, \quad (63)$$

und aus der Minimumsbedingung:

$$\frac{d\left(\frac{k}{K}\right)}{dx} = 2x + 3 - \frac{1}{x^2} = 0 \quad (64)$$

folgt die kubische Gleichung:

$$2x^3 + 3x^2 - 1 = 0 \quad (65)$$

mit der einzigen Wurzel:

$$x = v:u = 0\cdot5. \quad (66)$$

Daß für diesen Wert von  $x$  ein Minimum vorliegt, folgt aus:

$$\frac{d^2\left(\frac{k}{K}\right)}{dx^2} = 2 + \frac{2}{x^3} = 18 > 0. \quad (67)$$

Wenn daher zu Beginn der Reaktion  $x > 0\cdot5$  ist, so nimmt das  $K$  zunächst *zu*, geht dann durch sein *Maximum*, um dann wieder *abzunehmen*. Sowie aber schon zu Beginn der Reaktion  $x \leq 0\cdot5$  ist, muß  $K$  von *vornherein abnehmen*.

Diese Forderung der Theorie haben wir an *unseren Messungen* 1 bis 6 überprüft. Weil in letzteren zu Beginn der Re-

aktion immer  $x > 0.5$  ist, gehen die Konstanten  $K = k_3$  alle durch ein Maximum, dessen Lage durch den Strich | gekennzeichnet ist. In diesem Zeitintervall durchläuft, wie aus den Angaben von  $\Phi$  und von  $v$  zu ersehen ist, das Verhältnis  $x = v : u$  in der Tat den Wert  $x = 0.5$ .

Es ist daher nicht klar, wie GALLART  $K = k_3$  konstant finden konnte. Infolge der von ihm benutzten „Sprungformel“ wird der Gang des Koeffizienten zwar etwas ausgeglichen, muß sich aber dennoch geltend machen<sup>27</sup>.

Der *Maximalwert* von  $K$  läßt sich *berechnen*. Er ergibt sich nach (63) und (66) aus *unseren* Messungen zu:

$$K_m = \frac{k}{6.75}. \quad (68)$$

Aus dem Werte  $k = 1.57$  (44) folgt somit  $K_m = 0.233$ . Im Experimente wurde der etwas größere Wert  $K_m \sim 0.3$  beobachtet. Das rührt davon her, daß das  $k$  aus den *kleineren* Werten  $k_1$  zu *Reaktionsbeginn* berechnet wurde, während  $K_m$  im Zeitpunkte fällt, wo  $k_1$  wesentlich *größer* ist.

Das Maximum von  $K$  liegt für das Verhältnis  $x = 0.5$  vor und ist also von  $h$  und  $\delta$  ganz unabhängig. GALLART interpoliert es aus seinen Messungen, bei welchen die Stunde als Zeiteinheit gewählt wurde, zu  $K_m = 32.9$ . Für die Minute ist daher  $K_m = 0.55$ , also nicht weit entfernt von unserem Befund. Bei einem einigermaßen flachen Maximum ist aber das zugehörige  $h = 2\delta$  durch Interpolation nur ungefähr zu ermitteln. Aus GALLARTS Zahlen folgt die Einschließung:

$$10^8 \delta = 7.9 \text{ bis } 13.4 \quad (69)$$

unter der Voraussetzung, daß die von ihm angegebenen  $K$  und  $h$  *synchrone* Werte, also etwa die Anfangswerte der einzelnen Zeitversuche sind. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich aus  $h$ ,  $K$  und  $\Lambda = 32.9$  der Messungen von GALLART nach (23), (24), (25):

### Übersicht 3.

$10^7 h$	0.631	0.891	1.23	1.35	1.58	2.69	3.98	4.90	5.62
$K$	22	26	27.5	30.0	31.9	32.5	26.4	25.5	22
$10^7 \delta$	1.035	1.144	1.433	1.266	1.161	1.730	0.095	— 0.037	— 0.638

<sup>27</sup> Vgl. A. SKRABAL, Mh. Chem. 35 (1914) 1193; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), 123 (1914) 689.

Als Differenz ergeben sich die letzten Werte ungenau, ja sogar negativ. Zieht man zur Mittelung *alle* heran, was vollauf gerechtfertigt ist, so ergeben die Messungen von GALLART:

$$\delta = 8.0 \cdot 10^{-8}, \quad (70)$$

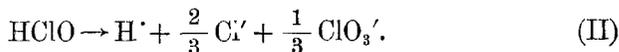
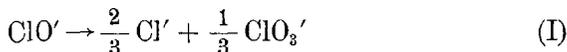
also einen Wert, der von unserem Ergebnis (49) nicht weit entfernt ist.

Damit ist aus den Messungen von GALLART alles herausgeholt, was aus ihnen herausgeholt zu werden vermag.

Über die Stabilität der *drei Hypohalogenite* in ihrer Abhängigkeit von  $p_H$  liegen einige kursorische Versuche von R. M. CHAPIN<sup>28</sup> vor. Ein gesichertes Ergebnis hinsichtlich der Dissoziationskonstanten der drei unterhalogenigen Säuren ist aus diesen Versuchen nicht zu errechnen. Tiefer schürften C. F. PRUTTON und S. H. MARON<sup>29</sup> in einer Untersuchung über die *Hypobromitreaktion*, die von einer von H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER<sup>30</sup> ausgesprochenen Auffassung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Bromat sowohl aus Brom als auch aus Hypobromit ihren Ausgang nimmt. Das wesentliche Ergebnis der Messungen von PRUTTON und MARON ist die Verifizierung der Gleichung (33) an der Hypobromitreaktion über den Bereich von  $p_H = 6.4$  bis  $7.8$ . Wir wollen auf diese Messungen später zurückkommen. Vorläufig sei nur betont, daß der Gültigkeitsbereich des FOERSTERschen Zeitgesetzes bei der Hypobromitreaktion sicher noch enger umgrenzt ist als bei der Hypochloritreaktion.

### Zusammenfassung.

Es wurde auf kinetischem Wege die Konstante  $\delta$  der elektrolytischen Dissoziation der unterchlorigen Säure für  $25^\circ$  ermittelt. Die bei *geringer* Chlorionkonzentration gemessenen Reaktionen sind die Bruttovorgänge:



<sup>28</sup> R. M. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2211.

<sup>29</sup> C. F. PRUTTON und S. H. MARON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1652.

<sup>30</sup> H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER, J. physic. Chem. **37** (1933) 1037.

In einer Lösung von  $\text{NaClO}$  und  $\text{HClO}$  ist zunächst (I) Bruttovorgang. Er erfolgt nach den klassischen Untersuchungen von F. FOERSTER und seiner Schule nach dem Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{ClO}']}{dt} = k[\text{HClO}]^2[\text{ClO}']. \quad (1)$$

Es wurde überprüft und bestätigt. Die Konstante hat den Wert  $k=1.57$  für die Temperatur  $25^\circ$ , die Minute und Mole je Liter.

Aus dieser Zeitgleichung folgt für konstante Acidität  $[\text{H}]=h$  das *allgemeine Zeitgesetz dritter Ordnung*:

$$\frac{-d\{[\text{ClO}'] + [\text{HClO}]\}}{dt} = \frac{k\delta h^2}{(h+\delta)^2} \{[\text{ClO}'] + [\text{HClO}]\}^3. \quad (2)$$

Messungen bei *verschiedenem*  $h$  ergaben im Mittel  $\delta=6.8 \cdot 10^{-8}$ .

Ist  $h$  gegenüber  $\delta$  verschwindend klein, so degeneriert das allgemeine Zeitgesetz zu:

$$\frac{-d[\text{ClO}']}{dt} = \frac{k h^3}{\delta^2} [\text{ClO}']^3 = K_1 h^2 [\text{ClO}']^3 \quad (3)$$

Im Mittel wurde gefunden  $K_1 = 4.4 \cdot 10^{14}$ .

Ist andererseits  $\delta$  verschwindend klein gegenüber  $h$ , so entartet die Gleichung (2) zu:

$$\frac{-d[\text{HClO}]}{dt} = \frac{k\delta}{h} [\text{HClO}]^3 = \frac{K_2}{h} [\text{HClO}]^3. \quad (4)$$

Es wurde gefunden  $K_2 = 6.6 \cdot 10^{-8}$ .

Aus den Koeffizienten  $k$  in (1),  $K_1$  in (3) und  $K_2$  in (4) berechnet sich für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure:

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} = 5.9 \cdot 10^{-8} \quad (5)$$

$$\delta = \frac{K_2}{k} = 4.2 \cdot 10^{-8} \quad (6)$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} = 5.3 \cdot 10^{-8} \quad (7)$$

und als *Generalmittel* aus allen vier Werten:

$$\delta = 5.6 \cdot 10^{-8}. \quad (8)$$

Sowohl das Zeitgesetz (1) als auch die aus letzterem folgenden Zeitgleichungen (2), (3) und (4) sind „Grenzzeitgesetze“ von begrenztem Gültigkeitsbereich. So wurde gefunden, daß *Chlorion* beschleunigt. Daher wurden die Koeffizienten aus den Anfangswerten der Messungen berechnet, weil die Chlorionkonzentration zu Reaktionsbeginn am kleinsten ist. Überdies ist die „Elektrolytwirkung“ eine erhebliche. Aus diesen Gründen können die für  $\delta$  ermittelten Werte nur auf größenordnungsmäßige Richtigkeit Anspruch erheben. Sie erscheinen dafür aber über einen Bereich von fünf Zehnerpotenzen der Acidität verifiziert.

Schließlich wäre zu bemerken, daß das Ergebnis unserer Messungen ganz unabhängig davon ist, welchen „Reaktionsmechanismus“ man der FOERSTERSchen Zeitgleichung zugrundelegen mag. Die Herleitung der Dissoziationskonstante aus den kinetischen Messungen ist also hypothesenfrei und rein heuristisch.