

Zur Kinetik der Hypochlorit- und Hypobromitreaktion

Von

A. SKRABAL und R. SKRABAL

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 5. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 13. 1. 1938)

Theoretischer Teil.

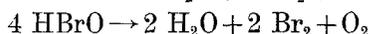
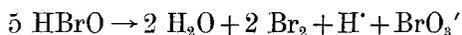
In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde die Konstante der elektrolytischen *Dissoziation der unterchlorigen Säure* aus der Geschwindigkeit der Chloratbildung in Hypochloritlösungen, also auf *kinetischem Wege*, hergeleitet. In der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst das experimentelle Material erweitert, indem die Messungen auch auf wesentlich *verdünntere* Hypochloritlösungen ausgedehnt wurden. Sie führten zu *demselben Ergebnis*.

Ihren Ausgang nehmen diese Messungen von dem „FOERSTERschen *Zeitgesetz*“. Der Gültigkeitsbereich des letzteren ist ein *begrenzter*, ferner unterliegt die Reaktion einer starken *Elektrolytwirkung*. Diese beiden Momente erschweren die Bestimmung der Dissoziationskonstante der unterhalogenigen Säure auf kinetischem Wege. Bei der *Hypochloritreaktion* ist aber dieser Weg noch sehr gut gangbar, was damit zusammenhängt, daß das FOERSTERsche *Zeitgesetz* über einen gehörigen Bereich der Konzentrationen von Wasserstoffion und Chlorion im Experimente genügend genau realisiert zu werden vermag.

Anders liegen die Verhältnisse bei der *Hypobromitreaktion*. In Analogie zu den Arbeiten über die Hypochloritreaktion könnte auch hier zur Verifizierung des FOERSTERschen *Zeitgesetzes* von einer bromidarmen Lösung von Hypobromit und unterbromiger Säure ausgegangen werden. Solche Lösungen könnte man entweder durch Acidifizierung bromidarmer, alkalischer Lösungen von Hypobromit oder durch teilweise Neutralisation der Lösungen von unterbromiger Säure herstellen. Keiner der beiden Wege ist

¹ A. SKRABAL und A. BERGER, Mh. Chem. **70** (1937) 168 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 168. Wenn im folgenden S. u. B. zitiert wird, ist diese Arbeit gemeint.

gut gangbar. Weder feste Hypobromite, noch ihre bromidarmen Lösungen konnten bis heute gewonnen werden. Auch reine Lösungen von unterbromiger Säure sind noch nicht dargestellt worden. Dahin gerichtete Versuche von FR. POLLAK und E. DOKTOR² haben vielmehr gezeigt, daß die Lösungen von unterbromiger Säure alsbald nach den beiden Bruttoreaktionen



zerfallen, so daß man durch Basifizierung dieser Lösungen immer wieder bromidhaltiges Material erhält.

Wir haben daher auf die kinetische Untersuchung der Lösungen von Hypobromit und unterbromiger Säure verzichten müssen und sind zur etwaigen experimentellen Verifizierung des FOERSTERSchen Zeitgesetzes von *verdünnten „Brombleichlaugen“* ausgegangen, deren Acidität durch Puffer nach Möglichkeit *konstant* gehalten wurde. In verdünnten Brombleichlaugen ist das leichter zu erzielen als in konzentrierten. In solchen Bleichlaugen ist auch die *Bromionkonzentration gering*. Die angewandte Bromkonzentration betrug 0'005 Mole Br₂ je Liter Reaktionsgemisch. Entsprechend der Reaktionsgleichung:



wurden der Puffersalzlösung auf *ein* Mol Brom *zwei* Mole NaOH zugesetzt. Die angewandten Puffer waren ein Primär-Sekundärphosphatpuffer, ein Borsäure-Boratpuffer und ein Bicarbonat-Carbonatpuffer. In Ansehung der starken Elektrolytwirkung wurden die Reaktionsgemische, deren Geschwindigkeiten *verglichen* werden sollte, auf *gleiche* ionale Konzentration gebracht.

Diese Methode der „*Ausbalancierung*“ der Elektrolytwirkung der Puffersalze durch *inerte* Salze haben wir in ähnlichen Fällen mit bestem Erfolg angewandt³.

Als das Ergebnis unserer langjährigen Beschäftigung mit dem Problem der Halogenatbildung in den Halogenbleichlaugen ist folgende *Auffassung* hinzustellen⁴. Die Reaktion erfolgt nach einem aus vielen Urreaktionen zusammengesetzten Generalsysteme. Die Durchrechnung des letzteren führt zu einem, nur die Konzentrationen der „*Stabilen*“ enthaltenden „*allgemeinen Zeitgesetze*“,

² F. POLLAK und E. DOKTOR, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 89.

³ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 42.

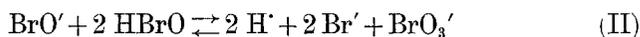
⁴ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232. Hier auch die ältere Literatur.

das durch Degenerierung in einfache „Grenzzeitgesetze“ übergeht. Letztere haben einen begrenzten Gültigkeitsbereich. Bei Variation der Konzentrationen der Stablen gehen sie unter „Zeitgesetzwechsel“⁵ ineinander über. Das FOERSTERSche Zeitgesetz ist ein solches Grenzzeitgesetz. Sein Gültigkeitsbereich ist bei der *Chlorreaktion* am weitesten. Hier ist es einwandfrei nachgewiesen. Die Frage lautet dahin, ob es auch bei den anderen Halogenreaktionen im Experimente zu realisieren ist.

Nach der *älteren* Auffassung von F. FOERSTER und seiner Schule verläuft die Halogenatbildung aus *Hypohalogenit* in allen Fällen, wo die Halogenatbildung eine *rasche* ist, also mit Ausnahme der stark *alkalischen* Bleichlaugen, *stets* nach ein und demselben Zeitgesetze, das im Falle der Bromreaktion von der Form ist:

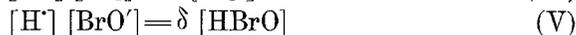
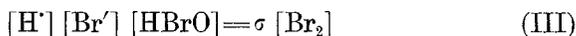
$$-\frac{d[\text{BrO}']}{dt} = k [\text{HBrO}]^2 [\text{BrO}'] \quad (\text{I})$$

Radikaler als F. FOERSTER selbst sind in neuerer Zeit H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER⁶ vorgegangen, indem letztere Forscher auch die Bromatbildung aus *Brom* und aus *Tribromion* auf die FOERSTERSche Zeitgleichung zurückgeführt wissen wollen. Sie nehmen nämlich an, daß sowohl für die Bromatbildung, als auch für den inversen Vorgang des Bromatzerfalls die *reversible Reaktion*:



geschwindigkeitsbestimmend ist.

Dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgange (II) sind folgende Gleichgewichte *vorgelagert*:



Diese Auffassung von LIEBHAFSKY und MAKOWER soll auf ihre Folgerungen in theoretischer und experimenteller Hinsicht geprüft werden.

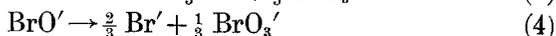
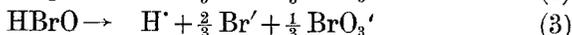
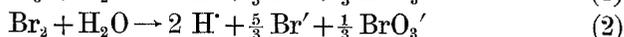
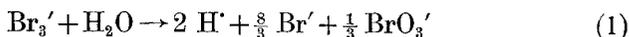
Das „*bleichende Halogen*“ kann — wenn wir von der Bildung von Br_3' und höheren Polybromidionen absehen — in *viererlei* Gestalt vorliegen:

$$\Phi = [\text{Br}_3'] + [\text{Br}_2] + [\text{HBrO}] + [\text{BrO}'] \quad (\text{VI})$$

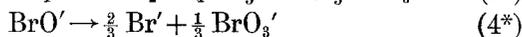
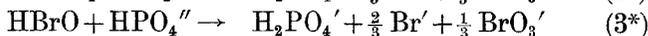
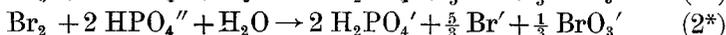
⁵ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

⁶ H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER, J. phys. Chem. **37** (1933) 1037.

und demgemäß verlaufen in Brombleichlaugen im allgemeinen vier *Bruttoreaktionen*⁷ nebeneinander:



Weil im Zuge dieser Reaktionen *Wasserstoffion* entsteht, würden sie alsbald von *anderen* Bruttoreaktionen abgelöst werden, wenn nicht für eine *Reservealkalität* vorgesorgt wird. Verwendet man als solche etwa *Sekundärphosphat*, so lauten die Bruttoreaktionen nunmehr:



Durch diese Maßnahme wird auch ein gehöriger, bis zum vollständigen Ablauf der Reaktionen reichender *Umsatz* erzielt. Das Wasserstoffion spielt alsdann — wie in jeder gut gepufferten Lösung — die Rolle eines „Instabilen“, indem seine Konzentration h nach:

$$h = z \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{HPO}_4'']} \quad (5)$$

durch die Konzentrationen der Stabilen der Bruttogleichungen (1^{*}) bis (4^{*}) definiert werden kann. Die Pufferkonstante z ist im gegebenen Falle die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

Nach (5) sind die Konzentrationen der Puffersalze und damit auch das h Funktionen der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen. Zur *Vereinfachung der Rechnung* wollen wir die Anfangskonzentrationen der Puffersalze *groß* gegenüber den anderen Konzentrationen der Bruttoreaktionen wählen. Alsdann ist h nach (5) annähernd *konstant*, weil Zähler und Nenner des Bruches praktisch konstant sind.

⁷⁾ Unter den „*Bruttoreaktionen*“ (englisch „main reaction“) sind die im Makroexperimente zu beobachtenden Vorgänge zwischen den „*Stabilen*“ verstanden. Die Konzentrationen der letzteren lassen sich mit Hilfe der Umsatzvariablen der „*unabhängigen*“ Bruttoreaktionen ohneweiters darstellen. Für die Konzentration der „*Instabilen*“ (englisch „intermediate“) ist dies nur mit Heranziehung der von dem einen von uns dargelegten *Rechenmethoden*⁵ möglich.

Einfache, übersichtliche Zeitgesetze resultieren bei Simultanreaktionen nur dann, wenn *eine einzige Bruttoreaktion* vorliegt. Bei der Lösung kinetischer Probleme muß man daher trachten, auf eine *einzige* Bruttoreaktion hinzuwirken⁸. Im gegebenen Falle trifft dies zu, wenn in der Summe (VI) *alle* Glieder bis auf *eines* verschwindend klein sind. Die Formen des Bleichhalogens, die in verschwindender Konzentration vorhanden sind, übernehmen alsdann die Rolle von Instabilen. Ihre Konzentrationen können somit durch die Konzentrationen der Stoffe der Bruttoreaktion ausgedrückt werden, und da annahmegemäß (III), (IV) und (V) laufende Gleichgewichte sind, folgen sie aus diesen Gleichungen. Sie sind in das FOERSTERSche Zeitgesetz einzusetzen. Bezeichnen wir noch die Anfangskonzentrationen von *Bleichhalogen* und *Bromion* mit *a* bzw. *b* und die Umsatzvariable der Bruttoreaktion mit *x*, so resultieren folgende *einfachen Zeitgesetze*:

$$\Phi = [\text{Br}_3'] \quad \begin{aligned} \frac{-d[\text{Br}_3']}{dt} &= \frac{k\delta\sigma^3\tau^3}{h^4[\text{Br}']^6} [\text{Br}_3']^3 \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{k\delta\sigma^3\tau^3}{h^4(b + \frac{5}{3}x)^6} (a-x)^3 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Phi = [\text{Br}_2] \quad \begin{aligned} \frac{-d[\text{Br}_2]}{dt} &= \frac{k\delta\sigma^3}{h^4[\text{Br}']^3} [\text{Br}_2]^3 \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{k\delta\sigma^3}{h^4(b + \frac{5}{3}x)^3} (a-x)^3 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Phi = [\text{HBrO}] \quad \begin{aligned} \frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} &= \frac{k\delta}{h} [\text{HBrO}]^3 \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{k\delta}{h} (a-x)^3 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Phi = [\text{BrO}'] \quad \begin{aligned} \frac{-d[\text{BrO}']}{dt} &= \frac{kh^2}{\delta^2} [\text{BrO}']^3 \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{kh^2}{\delta^2} (a-x)^3 \end{aligned} \quad (9)$$

Die Bruttoreaktion (4) bzw. (4*) liegt auch dann vor, wenn das *h* nach Gleichung (V) definiert ist. Das ist einmal der Fall in Lösungen von Hypobromit und unterbromiger Säure, insolange die Konzentrationen der beiden kommensurabel sind. Weil das nach (3) sich bildende Wasserstoffion sofort nach $\text{BrO}' + \text{H}' \rightarrow \text{HBrO}$ abgefangen wird, ist $[\text{HBrO}]$ konstant und (4) *alleinige* Bruttoreaktion. Alsdann ist $\Phi = [\text{HBrO}] + [\text{BrO}']$ und ferner:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d[\text{BrO}']}{dt}$$

⁸ Vgl. z. B. A. SKRABAL und A. M. HUGETZ, Mh. Chem. 47 (1926) 17.

weil $[\text{HBrO}] = \text{konstant}$ ist. In dem Ausdruck Φ verschwinden die Formen des Bleichhalogens, deren Konzentration *verschwindend klein* ist, in der *Zeitableitung* von Φ *überdies* auch jene Formen, deren Konzentration bruttomäßig *konstant* ist.

Somit gilt für diese Lösungen:

$$\begin{aligned} \Phi = [\text{HBrO}] + [\text{BrO}'] \quad \frac{-d[\text{BrO}']}{dt} &= k [\text{HBrO}]^2 [\text{BrO}'] \\ \frac{dx}{dt} &= k [\text{HBrO}]^2 (a - x - [\text{HBrO}]). \end{aligned} \quad (10)$$

Aber auch in den *reinen Lösungen von Hypobromit* verläuft (4) als *Bruttoreaktion*. Wenn die unterbromige Säure eine nicht allzu schwache Säure ist, ist in Lösungen von Hypobromiten $[\text{HBrO}]$ gegenüber $[\text{BrO}']$ *verschwindend klein*, und es gilt daher

$$\begin{aligned} \Phi = [\text{BrO}'] \quad \frac{-d[\text{BrO}']}{dt} &= \frac{kw}{\delta} [\text{BrO}']^2 \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{kw}{\delta} (a - x)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

wobei w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Was schließlich die *inverse Reaktion* der Bildung von Bleichhalogen aus Bromat anlangt, so soll nach LIEBHAFSKY und MAKOWER auch für diesen Vorgang die Reaktion (II) zeitbestimmend sein. Diesem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang wären die Gleichgewichte (III), (IV) und (V) *nachgelagert*. Für den Bromatzerfall würde alsdann bei vollständigem Ablauf gelten müssen:

$$\frac{d\Phi}{dt} = -3 \frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = \lambda h^2 [\text{Br}']^2 [\text{BrO}_3']. \quad (12)$$

Vergleichen wir nunmehr die Folgerungen der Auffassung von LIEBHAFSKY und MAKOWER mit der Erfahrung!

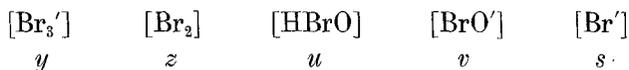
Was die analoge *Chlorreaktion* anlangt, so ist festzustellen, daß die Zeitgleichungen (8), (9), (10) und (11) im Experimente gehörig realisierbar sind. Unsere im „Experimentellen Teile“ angeführten Messungen kommen einer weiteren experimentellen Verifizierung dieser Zeitgesetze gleich.

Noch *nicht* verifiziert sind die Zeitgesetze (6) und (7). Auch das Zeitgesetz (12) ist experimentell noch *nicht* verifiziert. Nach den vorliegenden Messungen ist die Geschwindigkeit des Chloratzerfalls *nicht* der zweiten, sondern der *ersten* Potenz von Chlorion proportional⁹.

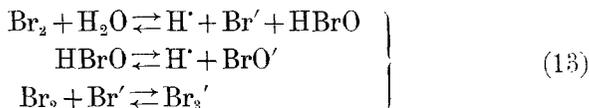
⁹ A. SKRABAL und H. SCHREINER, Mh. Chem. 65 (1935) 213. Vgl. auch J. HIRADE, Bull. chem. Soc. Japan 10 (1935) 97.

Für die *Bromreaktion* — und in erhöhtem Ausmaße für die *Jodreaktion* — gilt das Umgekehrte. Hier sind die Zeitgesetze (6) und (7) durch das Experiment verifiziert. Sie lassen sich aber auch auf *andere Weise deuten* als auf der Basis der FOERSTERSchen Zeitgleichung (I), was damit zusammenhängt, daß die Zeitgesetze von Bruttoreaktionen im allgemeinen *mehrdeutig* sind. Wenn die Deutung von (6) und (7) nach (I) zutreffend wäre, so stünde zu erwarten, daß die Zeitgesetze (8) bis (11) im Experimente besonders leicht zu realisieren sind. Das ist aber, wie unsere Messungen zeigen werden, *nicht* der Fall. Die zeitlich weit zurückliegenden, der Verifizierung der Gleichung (10) geltenden Arbeiten der FOERSTERSchen Schule¹⁰ sind als Tastversuche zu werten und keineswegs schon beweisend. Was schließlich die inverse Reaktion der *Bildung* von Bleichhalogen oder des *Halogenatzerfalls* anlangt, so haben die Messungen ergeben, daß *Nebenwirkungen* vorliegen, indem die Geschwindigkeit sowohl der *zweiten* als auch der *ersten* Potenz der Halogenidionkonzentration proportional sein kann. Bei der Bromatreaktion gilt überwiegend die *erste* Potenz und erst bei sehr hoher Bromionkonzentration tritt die zweite Potenz merklich in Erscheinung.

Im *allgemeinen* ist Φ von der Form (VI), so daß *vier Bruttoreaktionen* im Experimente vorliegen können. Die *variablen* Konzentrationen seien wie folgt bezeichnet:



Wenn wir das Reaktionsgemisch aus *Brom* (Anfangskonzentration a) und der Pufferlösung von *konstantem* h bereiten, so verläuft eine *Mehraktreaktion*¹¹. Im *ersten*, annahmegemäß *sehr raschen* Reaktionsakte werden als Bruttoreaktionen verlaufen:



so daß gilt:

$$\left. \begin{array}{l} z = a - x_1 - x_3 \quad v = x_2 \\ s = b + x_1 - x_3 \quad y = x_3 \\ u = x_1 - x_2 \end{array} \right\} \quad (14)$$

¹⁰ F. FOERSTER und K. GYR, Z. Elektrochem. **9** (1903) 1 u. 75. H. KRETZSCHMAR, Z. Elektrochem. **10** (1904) 789.

¹¹ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 309.

wobei x_1 , x_2 und x_3 die Umsatzvariablen der drei Reaktionen (13) sind. Dieser erste, unmeßbar rasche Reaktionsakt endigt mit einem *vorläufigen Gleichgewichte*. Für letzteres muß nach (III), (IV) und (V) gelten:

$$\left. \begin{aligned} h(b+x_1-x_3)(x_1-x_2) &= \sigma(a-x_1-x_3) \\ h x_2 &= \delta(x_1-x_2) \\ (b+x_1-x_3)(a-x_1-x_3) &= \tau x_3 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Diese Gleichungen sind *höheren Grades* in den Unbekannten x_1 , x_2 und x_3 , und setzen wir die physikalischen Wurzeln in (14) ein, so erhalten wir die Konzentrationen der Stoffe zu *Ende des ersten Reaktionsaktes*.

Auf den ersten, unmeßbar raschen Reaktionsakt folgt der *zweite, meßbar langsame* Reaktionsakt. Während desselben sind die Reaktionen (13) *laufende Gleichgewichte*. Die nach (14) und (15) berechneten *Endkonzentrationen* y , z , u , v , s des *ersten* Reaktionsaktes sind *identisch* mit den *Anfangskonzentrationen* y_0 , z_0 , u_0 , v_0 , s_0 des *zweiten* Reaktionsaktes. Die Bruttoreaktionen des letzteren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen *Gesamtumsatz* aufweisen, indem nach allen vier Reaktionen für *jedes Mol* Bleichhalogen, das verschwindet, ein drittel Mol Bromat entsteht. Die laufende Konzentration des Bleichhalogens $\Phi = a - x$ folgt daher aus dem *Gesamtumsatz* x , der sich nach:

$$x = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 \quad (16)$$

aus den Umsatzvariablen ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , ξ_4 der vier Bruttoreaktionen (1) bis (4) bzw. (1*) bis (4*) zusammensetzt. Die Anfangskonzentration a des Bleichhalogens ist gleich der ursprünglichen Bromkonzentration, weil durch den Verlauf der Reaktionen (13) des ersten Aktes an der Konzentration Φ des Bleichhalogens nach:

$$\Phi = y + z + u + v = a$$

nichts geändert wurde. Erst die Bruttoreaktionen des zweiten Aktes führen zur *Abnahme* des bleichenden Halogens. Somit sind die laufenden Konzentrationen des zweiten Reaktionsaktes:

$$\left. \begin{aligned} y &= y_0 - \xi_1 & u &= u_0 - \xi_3 \\ z &= z_0 - \xi_2 & v &= v_0 - \xi_4 \\ s &= s_0 + \frac{2}{3}\xi_1 + \frac{5}{3}\xi_2 + \frac{2}{3}\xi_3 + \frac{2}{3}\xi_4 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die vier Umsatzvariablen sind aber voneinander *nicht unabhängig*, sondern miteinander durch die *laufenden Gleichgewichte* (III) bis (V) und dem *gemessenen Gesamtumsatz* x nach:

$$\left. \begin{aligned} h (s_0 + \frac{8}{3} \xi_1 + \frac{5}{3} \xi_2 + \frac{2}{3} \xi_3 + \frac{2}{3} \xi_4) (u_0 - \xi_3) &= \sigma (z_0 - \xi_2) \\ h (v_0 - \xi_4) &= \delta (u_0 - \xi_3) \\ (s_0 + \frac{8}{3} \xi_1 + \frac{5}{3} \xi_2 + \frac{2}{3} \xi_3 + \frac{2}{3} \xi_4) (z_0 - \xi_2) &= \tau (y_0 - \xi_1) \\ x &= \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

verknüpft. Das sind also vier Gleichungen mit den vier Unbekannten $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$, und setzen wir letztere in (17) ein, so erhalten wir die *laufenden Konzentrationen* des zweiten Reaktionsaktes. Das derart berechnete u und v haben wir schließlich in die FOERSTERsche Gleichung:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = \frac{dx}{dt} = k u^2 v \quad (19)$$

einzusetzen. So erhalten wir die Differentialgleichung, nach welcher die Bromatbildung in Bromlaugen nach LIEBHAFSKY und MAKOWER statthaben soll.

Diese Rechnung würde zu einem derartigen Monstrum einer Differentialgleichung führen, daß wir mit letzterer nichts anzufangen wüßten. Wir sind daher gezwungen, eine *Vereinfachung* vorzunehmen. Bisher hatten wir schon zur Vereinfachung $h = \text{konst.}$ gesetzt. Zur weiteren Vereinfachung wollen wir auch die *Bromidkonzentration* $s = \text{konst.}$ setzen. In unseren Messungen liegt sie um $s = 0.003$ bis 0.007 herum und verändert sich im Zuge der einzelnen Reaktionen. In ganz roher Annäherung können wir aber *Konstanz* annehmen.

Nummehr sind die zur Berechnung zu verwendenden Gleichungen alle *linear*, und die Beziehungen (17) nehmen die einfache Form an:

$$\left. \begin{aligned} \psi y &= h^2 s^2 \Phi \\ \psi z &= \tau h^2 s \Phi \\ \psi u &= \tau \sigma h \Phi \\ \psi v &= \tau \sigma \delta \Phi \\ \psi &= \tau \sigma (\delta + h) + h^2 s (\tau + s) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Setzen wir hieraus u und v in die Gleichung (19), so resultiert als *Endergebnis der Rechnung* das Zeitgesetz:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = \frac{k \delta \tau^3 \sigma^3 h^3}{[\tau \sigma (\delta + h) + h^2 s (\tau + s)]^3} \Phi^3. \quad (21)$$

Diese *allgemeine Gleichung* beinhaltet selbstverständlich die Spezialgleichungen (6) bis (11) als *Unterfälle*. Degeneriert z. B. das ψ zu $\psi = h^2 s^2$, so ist $\Phi = y$, und aus Gleichung (21) wird Gleichung (6). Ist $\psi = \tau \sigma \delta$, so wird $\Phi = v$, und das Zeitgesetz (21)

geht in (9) über. Ist das h nicht durch die Puffergleichung (5) definiert, sondern durch das Hydrolysegleichgewicht einer Lösung von NaBrO , so gehen (21) und (9) in die Gleichung (11) über. Und so weiter.

Die allgemeine Gleichung (21) besagt, daß bei konstanter Konzentration von Wasserstoffion und Bromid die Geschwindigkeit der Bromatbildung in bezug auf Bleichbrom *stets dritter Ordnung* sein soll. Der vor dem Φ^3 stehende Bruch ist die *Konstante dritter Ordnung*. Es ist von Interesse, zu untersuchen, wie sich letztere Konstante mit den *Parametern* h und s *verändert*. Diese Veränderung kann eine *monotone* sein, oder sie kann sich in einem *Maximum* der Konstante k_3 dritter Ordnung auswirken. Insofern das Bleichbrom in *einer einzigen* Form vorliegt, ist nach (6) bis (9) die Veränderung von k_3 notwendig eine *monotone*. Ein Maximum *kann* auftreten, wenn mit der Veränderung der Parameter auch das Bleichhalogen seine Form ändert. Schon die allgemeine Gleichung (21) lehrt, daß sich das k_3 mit dem s monoton ändert: Verminderung von Bromid kann nur Erhöhung der Geschwindigkeit, die in dem Wert von k_3 ihren Ausdruck findet, herbeiführen. Dagegen kann die Veränderung von h zu einem *Maximum* von k_3 führen. Die Maximumbedingungen ergeben sich aus der Diskussion der Gleichung (21). Wenn das Bleichhalogen in *zwei Formen* vorliegt, so sind folgende Spezialfälle grundsätzlich möglich:

Φ	k_3 ein Max. für:	Im Max. ist:	
$u + v$	$h = 2 \delta$	$u = \frac{2}{3} \Phi$	$v = \frac{1}{3} \Phi$
$y + v$	$h = \sqrt{\frac{\tau \sigma \delta}{2 s^2}}$	$y = \frac{1}{3} \Phi$	$v = \frac{2}{3} \Phi$
$z + v$	$h = \sqrt{\frac{\tau \delta}{2 s}}$	$z = \frac{1}{3} \Phi$	$v = \frac{2}{3} \Phi$

In den drei anderen Fällen $\Phi = y + z$, $\Phi = y + u$ und $\Phi = z + u$ ändert sich das k_3 mit dem h monoton. Ein Maximum tritt also nur dann auf, wenn *eine* der Formen des Bleichhalogens *Hypohalogenition* ist. Aus den Werten von h *aller drei Maxima* läßt sich somit die Dissoziationskonstante δ der unterhalogenigen Säure ermitteln, wenn die übrigen Konstanten (τ und σ) bekannt sind. Bei der Chlorreaktion ist das δ aus $h = 2 \delta$ für $\Phi = u + v$ von uns (S. u. B.) bereits bestimmt worden. Im „Experimentellen Teil“ soll das noch einmal geschehen. Bezüglich der beiden anderen Maxima besteht nach den Werten der Konstanten wenig Aussicht, sie im Experimente zu realisieren.

Zur *experimentellen Überprüfung* der Gleichung (21), die der allgemeine Ausdruck für das FOERSTERSche Zeitgesetz ist, haben wir, wie eingangs schon erwähnt, *drei* Versuchsreihen angestellt. *Innerhalb einer Reihe* war die Elektrolytkonzentration *konstant* gehalten. Weil sich der Elektrolyteinfluß als sehr groß erwies, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten nur *innerhalb* einer Reihe miteinander vergleichbar.

In der Reihe der *Phosphatpuffer* stieg die Wasserstoffionenzahl von $p_H=6.70$ bis 7.70 . Bei 6.70 war die Konstante k_3 *dritter* Ordnung ungefähr konstant, mit steigendem p_H war die Konstante k_2 *zweiter* Ordnung besser konstant. Mit wachsendem p_H *stieg* die Geschwindigkeit zunächst stark an, etwa *verkehrt* proportional der *ersten bis zweiten* Potenz von h , dann blieb sie nahezu konstant. Bei $p_H=7.4$ war ein flaches Maximum angedeutet. Die Reaktionsgemische zeigten Geruch nach *Brom*.

In der Reihe der *Boratpuffer* stieg p_H von 8.62 bis 9.52 , die Reaktion war durchwegs *zweiter* Ordnung und k_2 genügend konstant. Die Geschwindigkeit *fiel* monoton mit steigendem p_H . zunächst nur wenig, später *direkt* proportional der *ersten* Potenz von h . Im Zusammenhalt mit dem Ergebnis der Phosphatreihe ist ein *Geschwindigkeitsmaximum* zwischen $h=2.4 \cdot 10^{-9}$ und $h=8.0 \cdot 10^{-8}$ zu verzeichnen. Die Reaktionslösungen der Boratreihe zeigten *keinen* Bromgeruch.

In der Reihe der *Carbonatpuffer* stieg p_H von 9.32 auf 10.82 . Die Koeffizienten k_2 *zweiter* Ordnung waren im wesentlichen konstant, zuweilen zeigten sie mit fortschreitender Reaktion steigende Tendenz, also vielleicht Annäherung an die erste Ordnung, wahrscheinlicher aber Beschleunigung durch das im Zuge der Reaktion entstehende Bromion. Die Geschwindigkeit *fiel* monoton mit wachsendem p_H , zunächst *direkt* proportional der *ersten* Potenz von h , später nach einer *höheren* Potenz, etwa 1.8 . Selbstredend zeigten diese am stärksten alkalischen Lösungen *keinen* Bromgeruch.

Dieser Ausfall der Messungen steht *nicht im Einklang* mit der allgemeinen *Zeitgleichung* (21), nach welcher die Reaktion in bezug auf das Bleichhalogen *stets dritter* Ordnung sein sollte. Auch mit der im Experimente beobachteten Veränderlichkeit der Geschwindigkeit mit der Wasserstoffionkonzentration ist die Gleichung (21) *unvereinbar*.

Dagegen sind die Messungen mit einem *allgemeinen Zeitgesetz*, das der eine von uns⁴ auf Grund einer langjährigen Be-

fassung mit der Kinetik der Bleichlaugenreaktionen aufgezeigt hat, sehr gut *verträglich*. Auch diesem allgemeinen Zeitgesetz liegt die Annahme zugrunde, daß sich die Gleichgewichte (III), (IV), (V) mit überragender Geschwindigkeit einstellen. Wenn

$$\Phi = y + z + u \quad (22)$$

und damit

$$\left. \begin{aligned} ny &= h s^2 \Phi \\ nz &= \tau h s \Phi \\ nu &= \tau \sigma \Phi \\ n &= h s^2 + \tau h s + \tau \sigma \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

gesetzt werden kann, so lautet *dieses allgemeine Zeitgesetz*:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2 \tau^3 h s \Phi^3}{n^2 (n k_2 h^2 s + k_5 G_2 \tau \Phi)}, \quad (24)$$

wo k_1 , k_2 und k_5 Geschwindigkeitskoeffizienten und G_1 und G_2 Gleichgewichtskonstante des dem Zeitgesetz (24) zugrundeliegenden, aus vielen Urreaktionen aufgebauten „Generalsystems“ sind.

Dieses Zeitgesetz zeigt das Phänomen des „*Zeitgesetzwechsels*“, indem es auf zweierleiweise zu degenerieren vermag. Ist das erste Glied des Klammerausdrucks im Nenner wesentlich größer als das zweite, was für hohe Werte von h und s der Fall ist, so entartet das Zeitgesetz (24) zu:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2 \tau^3 \Phi^3}{k_2 n^3 h}. \quad (25)$$

Die Reaktion ist sodann inbezug auf bleichendes Halogen *dritter Ordnung*. Je nach dem Werte von n sind folgende *Unterfälle* möglich:

$$n = h s^2 \quad \Phi = y \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2 \tau^3}{k_2 h^4 s^6} \Phi^3 \quad (26)$$

$$n = \tau h s \quad \Phi = z \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2}{k_2 h^4 s^3} \Phi^3 \quad (27)$$

$$n = \tau \sigma \quad \Phi = u \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2}{k_2 \sigma^3 h} \Phi^3 \quad (28)$$

$$\Phi = v \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_5 G_1 G_2 h^2}{\delta^3 k_2 \sigma^3} \Phi^3 \quad (29)$$

Die Gleichung (29) folgt aus (28), wenn man u aus $\delta u = h v$ eliminiert. Die Zeitgesetze (26) bis (29) sind *formal identisch* mit den Gleichungen (6) bis (9), nur die „*Deutung*“ der Zeitgesetze ist hier und dort eine andere.

Sind mit *abnehmendem* h die beiden Glieder des Klammerausdruckes von ähnlicher Größe geworden, so tritt „Zeitgesetzwechsel“ ein. Das ist in unserer Phosphatreihe bei etwa $h=10^{-7}$ der Fall. Nimmt die Acidität noch weiter ab, so ist alsdann das zweite Glied das dominierende und die Gleichung (24) entartet zu:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 G_1 \tau^2 h s \Phi^2}{n^2} \quad (30)$$

Die Reaktion ist jetzt inbezug auf Bleichhalogen *zweiter* Ordnung. Bis auf die ersten Messungen unserer Phosphatreihe ist das in allen weiteren Messungen zutreffend.

Je nach der Natur des Bleichhalogens führt die Gleichung (30) zu folgenden Spezialfällen:

$$\Phi = y \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 G_1 \tau^2}{h s^3} \Phi^2 \quad (31)$$

$$\Phi = z \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 G_1}{h s} \Phi^2 \quad (32)$$

$$\Phi = u \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 G_1 h s}{\sigma^2} \Phi^2 \quad (33)$$

$$\Phi = v \quad \frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 G_1 h^3 s}{\sigma^2 \delta^2} \Phi^2 \quad (34)$$

Diese Gleichungen sind *neu*, aus dem FOERSTERSchen Zeitgesetz können sie niemals fließen. Weil sie aber durch das *Experiment gestützt* sind, ist damit gesagt, daß die Gleichung (I) von F. FOERSTER in Hinblick auf die Mannigfaltigkeit der zu beobachtenden Erscheinungen unzulänglich ist, daß also die Auffassung von H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER⁶ zur Erklärung der Phänomene, wenigstens bei den Brom- und den Jodbleichlaugenreaktionen, *nicht hinreicht*.

An der Hand der Gleichung (30) läßt sich leicht zeigen, daß bei gegebener Bromidkonzentration die Geschwindigkeit der Reaktion *zweiter* Ordnung für:

$$h = \frac{\sigma \tau}{s(s + \tau)} \quad (35)$$

durch ein *Maximum* geht. Alsdann ist $n=2\tau s$ und ferner:

$$y = \frac{s\Phi}{2(s + \tau)} \quad z = \frac{\tau\Phi}{2(s + \tau)} \quad u = \frac{\Phi}{2} \quad (36)$$

oder:

$$u = y + z = \frac{\Phi}{2} \quad (37)$$

Die Geschwindigkeit der Bromatbildung ist in der *bimolekularen* Reaktion ein *Maximum*, wenn das Bleichbrom zur *einen* Hälfte als unterbromige Säure, zur *anderen* Hälfte als Brom und Tribromion vorliegt.

In unserer Meßreihe liegt das Maximum der Konstante k_2 zweiter Ordnung bei etwa $h=4 \cdot 10^{-8}$, und die Lösung dieses Versuches zeigte in Übereinstimmung mit der Theorie der Gleichung (30) noch den Geruch und die Farbe nach Brom. Ferner ist in unseren Versuchen im Mittel $s=7 \cdot 10^{-3}$, ein Betrag, der gegenüber $\tau=6 \cdot 10^{-2}$ gerade noch vernachlässigt werden kann. Somit folgt aus unseren *kinetischen* Messungen in Ansehung der Gleichung (30) für die *Konstante der Bromhydrolyse* nach Gleichung (35):

$$\sigma = h s = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 7 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-10}. \quad (38)$$

Für 25°, der Temperatur unserer Zeitversuche, folgt aus Messungen von H. A. LIEBHAFSKY¹² einerseits, G. JONES und S. BAECKSTRÖM¹³ andererseits die Bromhydrolysekonstante übereinstimmend zu $\sigma=58 \cdot 10^{-9}$. Dieser Wert ist zwar um eine Zehnerpotenz größer als unser Wert (38), wenn man aber bedenkt, daß das Geschwindigkeitsmaximum *sehr flach* ist, daß die unseren Formeln zugrundliegende Voraussetzung — Konstanz von Bromion — nur ungefähr zutrifft, und daß schließlich die Genauigkeit der kinetischen Messungen eine geringe ist, so darf eine bessere Übereinstimmung *nicht erwartet* werden.

Im Geschwindigkeitsmaximum ist k_2 von h *unabhängig*. Mit *abnehmendem* h geht die Gleichung (30) allmählich in die Zeitgleichung (33) über. Alsdann ist das Bleichbrom allein als *unterbromige Säure* vorhanden, und das k_2 ist dem h *direkt proportional*. Das trifft für die Messungen in den *Boratlösungen* mit kleinem h zu. Mit Berücksichtigung der Elektrolytwirkung stimmt das k_2 mit dem von uns seinerzeit gefundenen Koeffizienten überein.

Fällt das h noch weiter, so geht zunächst *ein Teil* der unterbromigen Säure in *Hypobromit* über, und dann muß die Geschwindigkeit nach (33) und (34) *stärker* als nach der *ersten* Potenz von h abnehmen. Das trifft in der Tat bei unseren *Carbonatversuchen* zu. Sind die beiden Formen des Bleichbroms kommensurabel, also $\Phi=u+v$, so folgt aus unseren Formeln das Zeitgesetz:

¹² H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1500.

¹³ G. JONES und S. BAECKSTRÖM, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1517.

$$\frac{-d\Phi}{dt} = k_1 G_1 s \frac{h^3 \Phi^2}{\sigma^2 (\delta + h)^2}. \quad (39)$$

Es erlaubt, die *Dissoziationskonstante* δ der *unterbromigen Säure* aus *zwei Zeitversuchen* mit *verschiedenem* h zu berechnen. Sind die beiden Aciditäten h_1 und h_2 und ist das *Verhältnis* der beiden Koeffizienten zweiter Ordnung α , so folgt das δ aus der *quadratischen* Gleichung:

$$\delta^2 + \frac{2h_1 h_2 (h_1^2 - \alpha h_2^2)}{(h_1^3 - \alpha h_2^3)} \delta + \frac{h_1^2 h_2^2 (h_1 - \alpha h_2)}{(h_1^3 - \alpha h_2^3)} = 0. \quad (40)$$

Auf diese Weise berechnen sich aus *drei* Messungen unserer Carbonatreihe folgende zwei Werte für δ :

$10^{10} h$	4·8	0·6	0·15
$10^2 k_2$	91·1	7·54	0·624
α	—	12·08	146·0
$10^{11} \delta$	—	1·63	1·83

Aus denselben Gründen wie bei unserem Werte für die Hydrolysekonstante σ (38) kann auch diese auf kinetischem Wege ermittelte Gleichgewichtskonstante höchstens auf größenordnungsmäßige Richtigkeit Anspruch erheben. Wir wollen daher den *abgerundeten* Wert hinstellen:

$$\delta = 2 \cdot 10^{-11}. \quad (41)$$

Diese Konstante ist auf *statischem* Wege bisher noch *nicht* ermittelt worden. Auf die Versuche, sie auf *kinetischem* Wege zu bestimmen, wird gleich zurückgekommen werden. Unser Wert, der als ein *vorläufiger* aufzufassen ist, entspricht aber den Vermutungen, die man über die Stärke dieser Säure gelegentlich ausgesprochen hat. Die *unterbromige Säure* wäre somit etwa *tausendmal schwächer* als die unterchlorige Säure.

Noch viel schwächer muß die *unterjodige Säure* sein. Mannigfache Anzeichen sprechen nämlich dafür, daß bei letzterer bereits die *Basennatur* in Erscheinung tritt, JOH also ein Ampholyt ist. Die von ADOLF FÜRTH¹⁴ für diese Säure ermittelte Konstante $25 \cdot 10^{-11}$ bedarf daher der Nachprüfung.

H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER⁶ haben versucht, die Brutto-gleichung (3*) im Phosphatpuffer und — durch Anwendung von Silberion — bei *kleiner* Bromionkonzentration im Experimente

¹⁴ A. FÜRTH, Z. Elektrochem. 28 (1922) 57.

zu realisieren, in der Erwartung, derart das FOERSTERSche Zeitgesetz *direkt* zu beobachten. Obwohl die beiden Forscher selbst zugeben, daß ihre Messungen *keiner* befriedigenden Lösung der Aufgabe gleichkommen, berechnet R. M. CHAPIN¹⁵ aus dem Geschwindigkeitsmaximum dieser Versuche bei $p_H=7.3$ und aus dem $v=\frac{1}{8}\Phi$ als Bedingung für das Maximum die *Dissoziationskonstante* der unterbromigen Säure zu $\delta=2.5 \cdot 10^{-8}$.

Dieser Wert ist sichtlich *zu hoch*, denn es ist *nicht* anzunehmen, daß die unterbromige und die unterchlorige Säure *gleich stark* sind. Dieser Auffassung waren offenbar auch LIEBHAFSKY und MAKOWER, ansonst hätten sie es sich wohl nicht entgehen lassen, diese einfache Berechnung *selbst* durchzuführen. Man darf aus ihren Darlegungen vielleicht entnehmen, daß sie eher geneigt sind, die *Größenordnung* 10^{-10} oder eine *noch kleinere* für wahrscheinlich und angemessen zu halten. Auf die Möglichkeit, die Dissoziationskonstante der unterbromigen Säure aus kinetischen Daten zu ermitteln, haben LIEBHAFSKY und MAKOWER ausdrücklich hingewiesen.

Vor einiger Zeit haben C. F. PRUTTON und S. H. MARON¹⁶ die Bromatbildung in einem *Phosphatpuffer* über den Bereich von $p_H=6.4$ bis 7.8 gemessen. Was die Berechnung und die Deutung dieser Zeitversuche anlangt, haben wir aber Bedenken. Die Verfasser gehen von der Auffassung von LIEBHAFSKY und MAKOWER aus und leiten die Zeitgleichung (8) richtig ab, nur geben sie dem Differentialquotienten, der die Geschwindigkeit darstellt, in der Regel ein falsches Vorzeichen. Die Zeitgleichung (8) gilt, wenn $\Phi=u$ und damit die Geschwindigkeit $-d\Phi/dt=-du/dt$ ist. PRUTTON und MARON nehmen jedoch $\Phi=u+v$ an, setzen aber *nicht* $-d\Phi/dt=-d(u+v)/dt$, sondern $-d\Phi/dt=-du/dt$, und gelangen daher zu *unrichtigen* Gleichungen.

Aber auch die Voraussetzung $\Phi=u+v$ trifft *nicht* zu. In ihren Messungen ist im Durchschnitt $s=0.05$. Für die Gleichgewichtskonstanten verwenden sie $\sigma=5.8 \cdot 10^{-9}$ und $\tau=0.063$ und für die Dissoziationskonstante der unterbromigen Säure den Wert von CHAPIN $\delta=2.5 \cdot 10^{-8}$. Je nachdem, ob man den letzteren Wert oder unseren Wert $\delta=2 \cdot 10^{-11}$ benützt, folgt für $\Phi=1$ und den äußersten Werten von p_H folgende *Zusammensetzung der Reaktionsgemische*:

¹⁵ R. M. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2211.

¹⁶ C. F. PRUTTON und S. H. MARON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1652.

p_H	y	z	u	v	δ
6.4	0.377	0.476	0.138	0.009	$2.5 \cdot 10^{-8}$
6.4	0.381	0.480	0.139	$7 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
7.8	0.038	0.049	0.354	0.559	$2.5 \cdot 10^{-8}$
7.8	0.087	0.110	0.802	0.001	$2.0 \cdot 10^{-11}$

Es ist also $\Phi = y + z + u + v$, und daher hätten PRUTTON und MARON unsere Formel (21) benutzen müssen. Letztere verlangt für ein *konstantes* s und h die *dritte* Ordnung in bezug auf Φ . PRUTTON und MARON *finden* die dritte Ordnung. Es ist aber festzustellen, daß ihre Lösungen derart *schlecht gepuffert* sind, daß das h während eines Versuches *gar nicht konstant sein kann*, sondern im Zuge der Reaktion stark *zunehmen* muß. Die Reaktion könnte daher ebensogut auch *zweiter* Ordnung in bezug auf Φ sein, und die Verzögerung der Reaktion durch das wachsende h könnte eine Konstanz des Koeffizienten dritter Ordnung vortäuschen. Wir kommen daher zu dem Ergebnis, daß den Messungen von PRUTTON und MARON *keine* Beweiskraft zukommt, daß sie ungeeignet sind, die Auffassung von LIEBHAFSKY und MAKOWER zu stützen.

Mit vorliegender Arbeit haben wir die Zahl der auf kinetischem Wege festgelegten Gleichgewichtskonstanten von Halogenreaktionen abermals vermehrt. Mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes hängt es zusammen, daß man Gleichgewichtskonstante aus den Geschwindigkeitskoeffizienten von *Wirkung* und *Gegenwirkung* ermitteln kann. Weit häufiger sind aber die Fälle der Bestimmung von Gleichgewichten — stehenden oder laufenden — aus den Geschwindigkeiten von Reaktionen, an welchen diese Gleichgewichte teilnehmen¹⁷. Hierher gehört die Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren aus der Beschleunigung der Zuckerinversion, der Esterhydrolyse und anderen durch Säuren beschleunigbaren Reaktionen, wenn die Geschwindigkeit der durch *Wasserstoffion* beschleunigten Reaktion bekannt ist, oder die Ermittlung von Hydrolysenkonstanten der Salze schwacher Säuren aus der Geschwindigkeit der Esterverseifung, wenn die Geschwindigkeit der Verseifung mit *starken Basen* bekannt ist. In der klassischen Zeit der physikalischen Chemie haben W. OSTWALD, S. ARRHENIUS und ihre Schüler eine Unzahl von Gleichgewichtskonstanten auf diese Weise auf *kinetischem Wege* ermittelt. Diese Methode ist eine

¹⁷ Vgl. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 17 (1911) 665.

*hypothese*nfreie, ihre Ergebnisse sind davon ganz *unabhängig*, welchen *Reaktionsmechanismus* man diesen *prototropen* Katalysen und Umwandlungen zulegt.

Genau so liegen die Verhältnisse in unserem Falle. Die FOERSTERSche Zeitgleichung (I) ist *Ausdruck der Erfahrung*, aus ihr und den laufenden Gleichgewichten (III) bis (V) folgen zwangsläufig und hypothese

nfrei die weiteren Zeitgesetze (6) bis (11) und (21). Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure wurde aus diesen Gleichungen gewonnen, und dieses Ergebnis ist davon *unabhängig*, ob wir die Reaktion zwischen dem einen Mol Hypochlorit

ion und den zwei Molen unterchloriger Säure als einen *direkten* Vorgang hinstellen, oder ob wir diesen Vorgang als das summarische Ergebnis einer Folge von intimeren Teilreaktionen auffassen.

Auch das Zeitgesetz (24), das wir zur Festlegung der Dissoziationskonstante der unterbromigen Säure herangezogen haben, ist lediglich Ausdruck der *Erfahrung*. Dieser Erfahrungsausdruck wurde aber nicht direkt auf empirische Weise gewonnen, ein Weg, der bei derart komplizierten Zeitgesetzen zu mühevoll wäre, sondern zunächst auf Grund eines *postulierten* Reaktionsmechanismus *deduktiv* abgeleitet und erst nachträglich an der Erfahrung überprüft.

Die Theorie der Zeitgleichung (24) involviert auch das FOERSTERSche Zeitgesetz. Bei der Mehrdeutigkeit der experimentell gefundenen Zeitgesetze wäre es denkbar, daß auch das FOERSTERSche Zeitgesetz in einem Reaktionszyklus auf mehrfache Weise zustandekommen könnte.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung der *Hypochloritreaktion* sind wir wieder vom kristallisierten *Natriumhypochlorit* ausgegangen, das wir nach M. P. APPLEBEY¹⁸ hergestellt haben. Es sei ein Umstand hervorgehoben, durch dessen Nichtbeachtung die Darstellung mißlingt: Eine *hohe* Natriumchloridkonzentration *verhindert* die Kristallisation des Hypochlorits. Zu Beginn des Verfahrens, so lange die Lösung noch arm an NaClO ist, ist durch einen hohen Gehalt an NaOH — nicht unter 6 bis 7 Mole je Liter — die Löslichkeit des NaCl herabzusetzen. Zunächst wird stets nur etwa ein Drittel der dem vorhandenen NaOH äquivalenten Menge an Chlor in die „Öllauge“ eingeleitet, das ausgeschiedene NaCl mit einer

¹⁸ M. P. APPLEBEY, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1106.

Sinternutsche abgesaugt und das verbrauchte NaOH durch Zugabe von festem Ätznatron ersetzt. Diese Operation wird solange wiederholt, bis die Lösung mindestens 3 Mole NaClO je Liter enthält, worauf erst die Einleitung von Chlor bis *nahe* zum Verbrauch des Alkalis fortgesetzt wird.

Die Temperatur aller Messungen ist 25°, Zeiteinheit die Minute. Die erste Versuchsreihe gilt der Verifizierung des FOERSTERschen Zeitgesetzes in einer Lösung von NaClO und HClO. Die Bereitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bei S. und B., nur waren die Lösungen etwa 10mal verdünnter. Die Anfangskonzentration an NaCl betrug rund 10^{-4} . Zur Analyse wurden 50 cm^3 Probe mit As_2O_3 -Lösung fixiert und der Überschuß an dem Reduzens nach Zugabe von $NaHCO_3$ und KJ mit 0'02 *n*-Jodlösung zurückgemessen. Die Tabelle I zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle I.

Nr.	NaClO	HClO	NaNO ₃	NaCl	$10^4 k_1$	$(10^4 k_1)$	k
1 . . .	0'005	0'005	—	—	0'390	0'482	1'56
2 . . .	0'01	0'005	—	—	0'425	0'520	1'70
3 . . .	0'01	0'01	—	—	1'65	2'25	1'65
4 . . .	0'01	0'02	—	—	6'06	8'51	1'50
5 . . .	0'01	0'01	0'2	—	1'78	2'07	1'78
6 . . .	0'01	0'01	0'1	0'1	2'68	2'72	2'68
7 . . .	0'01	0'01	—	0'2	2'77	2'73	2'77

Als Beleg geben wir den Versuch 3 in extenso wieder. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches geht aus der Tabelle hervor.

$t_2 - t_1$. . .	—	270	595	305	450	860	685	950
$10^2 \Phi$. . .	1'994	1'952	1'866	1'824	1'764	1'663	1'587	1'502
$10^3 v$. . .	9'94	9'52	8'66	8'24	7'64	6'63	5'87	5'02
$10^4 k_1$. . .	—	1'60	1'59	1'63	1'68	1'65	1'78	1'65
$t_2 - t_1$. . .	1280	1510	2110	2200	3155			
$10^2 \Phi$. . .	1'390	1'281	1'174	1'106	1'047			
$10^3 v$. . .	3'90	2'81	1'74	1'06	0'47			
$10^4 k_1$. . .	1'97	2'17	2'27	2'25	2'58			

Die Konstanten k_1 erster Ordnung zeigen bei den ersten vier Versuchen mit fortschreitender Reaktion einen deutlichen *Anstieg*, den auch die Versuchsfehler nicht zu überdecken ver-

mögen. In der Tabelle I finden sich unter k_1 der Mittelwert der Konstante bei 50%igen Ablauf, unter (k_1) der Mittelwert des restlichen Verlaufes. Aus den ersteren Werten berechnet sich für die FOERSTERSche Konstante im *Mittel*:

$$k=1'60$$

in Übereinstimmung mit $k=1'57$, welchen Wert S. u. B. in *zehnmal konzentrierteren* Lösungen gefunden haben.

Aus den Messungen 5 bis 7 geht hervor, daß Elektrolyte *beschleunigen*, NaCl aber stärker als NaNO₃. Bei Zusatz des letzteren Elektrolyten *steigt* noch k_1 *während* der Reaktion, bei den Messungen 6 und 7 bleibt k_1 *konstant*, und die Koeffizienten dieser beiden letzten Versuche sind innerhalb der Meßfehler identisch.

Alle Messungen sprechen dafür, daß *Chlorion beschleunigt*, doch nähert sich diese Beschleunigung mit zunehmendem [Cl] alsbald einer *Grenze*, von wo ab die weitere Vermehrung von NaCl nur mehr Elektrolytwirkung bedingt. Hieraus kann mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß *Zeitgesetzwechsel* vorliegt, daß die FOERSTERSche Gleichung ein *Grenzzeitgesetz* ist, das allerdings über einen weiten Bereich die Geschwindigkeit gut wiedergibt. Wir wollen hierauf in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

Die Tabelle II enthält die Messungen in den mit Phosphat gepufferten Lösungen. Die Anfangskonzentration an Hypochlorit betrug stets 0'005. Die Elektrolytwirkung der Puffersalze KH₂PO₄ und Na₂HPO₄ wurde mit KNO₃ und Na₂SO₄ ausbalanciert. K ist der Koeffizient dritter Ordnung. Mit Hilfe des interpolierten *Maximums* des Koeffizienten $\Lambda=0'725$ wurde die Dissoziationskonstante δ der *unterchlorigen Säure* aus der kubischen Gleichung berechnet. Bezüglich der Berechnung sei auf S. und B. verwiesen.

Tabelle II.

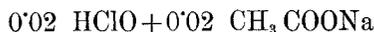
KH ₂ PO ₄	0'02	0'05	0'10	0'15	0'20
Na ₂ HPO ₄	0'20	0'15	0'10	0'05	0'02
KNO ₃	0'18	0'15	0'10	0'05	—
Na ₂ SO ₄	—	0'05	0'10	0'15	0'18
10 ⁷ h	0'2	0'667	2	6	20
pH	7'70	7'18	6'70	6'22	5'70
K	0'297	0'687	0'638	0'400	0'214
10 ⁸ δ	4'82	4'94	5'23	6'74	10'2

Die Werte von δ zeigen einen Gang, indem sie auf das *Doppelte* ansteigen, doch ist zu erwägen, daß die beiden äußersten Lösungen *nicht gut* gepuffert sind, und daß ferner die Acidität auf das *Hundertfache* ansteigt. Als Mittel folgt:

$$\delta = 6.4 \cdot 10^{-8}$$

in guter Übereinstimmung mit dem $\delta = 6.8 \cdot 10^{-8}$ aus den analogen Messungen von S. und B.

Der folgende Zeitversuch entspricht der Chloratbildung aus *unterchloriger Säure* in einer Acetatlösung. Über die Berechnung des Versuches ist bei S. und B. nachzusehen.



$t_2 - t_1 \dots$	—	8110	4475	4225	5750	7110	14825
$10^3 u \dots$	1.985	1.752	1.674	1.625	1.570	1.514	1.424
$10^3 K_0 \dots$	—	3.4	5.7	5.4	5.9	6.6	6.9

Die Störung durch das sich bildende Chlorion macht sich besonders stark geltend. Aus dem ersten Werte von K_0 folgt:

$$K_2 = 3.4 \cdot 10^{-3} \cdot 1.86 \cdot 10^{-5} = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

und hieraus für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure:

$$\delta = \frac{K_2}{k} = \frac{6.3 \cdot 10^{-8}}{1.6} = 4.0 \cdot 10^{-8},$$

also die nämliche Größenordnung.

Obwohl die „Konstanten“ dieses wie aller anderen analogen Zeitversuche stark *ansteigen*, erscheint das FOERSTERSCHE Zeitgesetz experimentell *sehr gut verifiziert*. Ein *sicherer* Prüfstein als die Ganglosigkeit in *einem* Zeitversuche ist bekanntlich die Übereinstimmung der Koeffizienten in *verschiedenen* Zeitversuchen mit *wechselnden Anfangskonzentrationen*. In dem Acetatversuch von S. und B. waren letztere *zehnmal* größer und dennoch wurde $K_2 = 6.3 \cdot 10^{-8}$ gefunden, also der *gleiche* Wert. Die gleiche Größenordnung wurde von S. und B. in dem wesentlich weniger saueren *Phosphatpuffer* festgestellt. Die Zeitgesetze (8) und (10) sind somit bei der *Chlorreaktion* über einen weiten Bereich der Acidität experimentell *sehr gut fundiert*.

Wir bringen nunmehr unsere *Bromversuche*, zunächst die Zusammensetzung der Reaktionsgemische in Molen je Liter.

Tabelle III.

Nr.	Na_2HPO_4	KH_2PO_4	Na_2SO_4	KNO_3
1	0'10	0'1	0'15	—
2	0'15	0'1	0'10	—
3	0'25	0'1	—	—
4	0'25	0'05	—	0'05
5	0'25	0'025	—	0'075
—	NaBO_2	HBO_2	NaNO_3	
6	0'05	0'20	0'15	
7	0'05	0'10	0'15	
8	0'05	0'05	0'15	
9	0'10	0'05	0'10	
—	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaNO_3
10	0'05	0'4	0'15	—
11	0'10	0'4	0'10	—
12	0'20	0'2	—	0'20
13	0'20	0'05	—	0'35

Wie ersichtlich, ist in jeder der *drei Reihen* die Elektrolyt-konzentration ausbalanciert und *innerhalb einer Reihe konstant*. Das bleichende Brom betrug in jedem Versuche zu Anfang $\Phi=0'005$. Ein Wort ist zur Analyse zu sagen. Je 50 cm^3 Probe wurden mit einer hinreichenden Menge $0'05\text{ n As}_2\text{O}_3$ -Lösung fixiert, wenn nötig auf etwa $p_{\text{H}}=7$ acidifiziert, mit etwas KJ versetzt und mit $0'02\text{ n}$ -Jodlösung titriert. Zum Acidifizieren wurde in der Regel KH_2PO_4 benutzt, bei den Carbonatversuchen wurde „Sodawasser“ — unter Druck gelöstes CO_2 — verwendet, bei den ganz stark alkalischen Lösungen der letzten Versuche wurde das vorhandene Na_2CO_3 mit KH_2PO_4 zu NaHCO_3 umgesetzt und nachher mit Sodawasser weiter neutralisiert. Die Acidifizierung und Zugabe von KJ ist erforderlich, weil ansonst die Oxydation der arsenigen Säure nicht gehörig rasch erfolgt, was sich durch Nachbläuen der ausstitrierten Proben zu erkennen gibt.

Bei Berechnung der Zusammensetzung des *bleichenden Broms* für $\Phi=1$ in Tabelle IV (Seite 273) wurden die Gleichgewichtskonstanten $\tau=0'063$, $\sigma=3\cdot 10^{-10}$, $\delta=2\cdot 10^{-11}$ und für die mittlere Bromidkonzentration $s=0'005$ benutzt.

Bei den Borat- und den Carbonatversuchen *überschneiden* sich die Aciditäten, *nicht* aber bei den Phosphat- und den Boratversuchen. Leider fehlt es in dem Gebiete $h=10^{-8}$ an einem Puffer ohne Redoxeingenschaften. In der chemischen Kinetik hat man es immer wieder zu beklagen, daß es an geeigneten Puffern

Tabelle IV.

Nr.	$10^{10} h$	y	z	u	v	$10^2 k_2$
1	2000	0'058	0'725	0'217		(83)
2	1333	0'052	0'654	0'294		(151)
3	800	0'043	0'547	0'410		314
4	400	0'031	0'388	0'581		355
5	200	0'019	0'245	0'735	0'001	354
6	24	0'003	0'038	0'951	0'008	8'77
7	12	0'001	0'019	0'963	0'017	6'06
8	6	0'001	0'009	0'958	0'031	3'10
9	3			0'937	0'063	1'44
10	4'8			0'960	0'040	91'1
11	2'4			0'923	0'077	41'9
12	0'6			0'750	0'250	7'54
13	0'15			0'429	0'571	0'624

häufig mangelt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist die *Elektrolytwirkung* eine ganz *enorme*. Wenn letztere nicht berücksichtigt wird, so läuft man Gefahr, zu ganz falschen Schlüssen zu gelangen. Die Lösungen der Boratversuche sind am elektrolyt-ärmsten, daher die Koeffizienten dieser Versuche gegenüber denen der Phosphatversuche und namentlich der Carbonatversuche *relativ zu klein*. Die Koeffizienten sind demnach nur *innerhalb einer Reihe* untereinander vergleichbar. Wir geben als Beleg vier Zeitversuche in extenso wieder.

1. Versuch.

$t_2 - t_1$	—	225	260	840
$10^3 \Phi$	3'141	1'768	1'293	0'780
k_2	—	1'10	0'80	0'60
$10^{-2} k_3$	—	4'9	5'3	6'2

2. Versuch.

$t_2 - t_1$	—	105	100	127	210
$10^3 \Phi$	3'166	1'976	1'506	1'193	0'906
k_2	—	1'81	1'58	1'37	1'27
$10^{-3} k_3$	—	1'49	1'85	2'06	2'46

6. Versuch.

$t_2 - t_1$	—	425	770	695	675	1820	4185
$10^3 \Phi$	4'183	3'649	2'868	2'430	2'127	1'592	1'027
$10^2 k_2$	—	8'24	9'69	9'06	8'68	8'67	8'26

10. Versuch.

$t_2 - t_1$. . .	—	100	170	145	168	777
$10^3 \Phi$. . .	3'993	3'033	2'066	1'606	1'272	0'665
$10^2 k_2$. . .	—	79'3	90'7	95'7	97'3	92'4

Bei den Versuchen 1 und 2 liegt die Ordnung der Reaktion inbezug auf Bleichhalogen *zwischen* der zweiten und dritten, bei Versuch 3 zeigten die Koeffizienten k_2 noch deutlich einen fallenden Gang, alle folgenden Messungen ergaben unzweideutig die *zweite* Ordnung. Rechnet man aus den k_2 der beiden ersten Versuche die Potenz aus, nach welcher Wasserstoffion verzögert, so ergibt sich rund 2. Weil jedoch die Reaktion des ersten Versuches näher der dritten Ordnung ist, so ist es richtiger, das k_3 zur Berechnung heranzuziehen, wobei man rund 3 erhält, in Übereinstimmung mit den Zeitgesetzen (27) und (28). Bezüglich der weiteren Auswertung der Messungen der Tabelle IV sei auf den „Theoretischen Teil“ zurückverwiesen.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeit von A. SKRABAL und A. BERGER wurde die Bildung von Chlorat aus Hypochlorit in wesentlich *verdünnteren* Lösungen neuerdings kinetisch untersucht. Die Messungen ergaben sowohl für die FOERSTERSche Konstante, als auch für die Dissoziationskonstante der *unterchlorigen Säure* die nämlichen Werte.

Die Bildung von *Bromat* aus Bleichbrom wurde in dem Gebiet $p_H = 6.7$ bis 10.8 bei *kleiner* Bromidkonzentration gemessen. Die Reaktion ist in den sauersten Lösungen inbezug auf das Bleichbrom nicht ganz dritter Ordnung, geht aber mit wachsendem p_H alsbald in eine *Reaktion zweiter Ordnung* über. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit älteren Messungen aus unserem Institute und mit dem 1934 aufgestellten *allgemeinen Zeitgesetz* der Halogenatbildung. Aus letzterem und aus den Versuchen mit $p_H = 9.3$ bis 10.8 berechnet sich für die Dissoziationskonstante der *unterbromigen Säure* der Größenordnung nach $2 \cdot 10^{-11}$ für 25° .