

Zur Analyse und Kinetik der Chlorbleichlaugen

Von

A. SKRABAL

ordentl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 7. 3. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 3. 1941)

§ 1. Die chemische Natur der Chlorbleichlaugen.

Leitet man in eine Alkalilauge *Chlor* ein, so erhält man Lösungen, die — je nach der *relativen* Menge der beiden Agens — als „*bleichendes Prinzip*“ nebeneinander Hypochlorit, unterchlorige Säure und freies Chlor enthalten können. Die Konzentration Φ des aktiven Chlors oder „*Bleichchlors*“ setzt sich somit aus der Summe:

$$\Phi = [\text{ClO}'] + [\text{HClO}] + [\text{Cl}_2] \quad (1)$$

oder — in kurzer Schreibweise —:

$$\Phi = v + u + w \quad (2)$$

zusammen.

Neben Cl_2 ist das Trichlorion Cl_3' eine weitere Form des Bleichchlors, von der wir aber wegen der erheblichen Dissoziation dieses Ions absehen können. Bei den analogen Brom- und Jodbleichlaugen sind jedoch das Trihalogenion und die weiteren Polyhalogenionen in Rechnung zu setzen. Dagegen tritt bei den *Chlorbleichlaugen* als eine andere Form des Bleichchlors das *Chlorit* ClO_2' , das *weniger* wirksam ist als die übrigen Formen, in Erscheinung. Nach dem übereinstimmenden Wahrnehmungen aller Autoren findet sich Chlorit nur im *gealterten* Chlorbleichlaugen, nicht aber in den *frisch* bereiteten. Zur Vereinfachung werden wir nur mit letzteren operieren, so daß wir von einem Gehalt an Chlorit *absehen* können.

Die einzelnen Formen des Bleichchlors sind nun voneinander *nicht unabhängig*, sondern miteinander und mit den Konzentrationen h des *Wasserstoffions* und s des *Chlorions* durch *Gleichgewichte* verknüpft, die sich mit großer Geschwindigkeit einstellen, so daß die Gleichgewichtsbedingungen in der Regel *erfüllt* sind. Letztere sind einerseits:

$$\frac{hv}{u} = \delta = 5'6 \cdot 10^{-8} \quad (3)$$

andererseits:

$$\frac{hsu}{w} = \sigma = 4.5 \cdot 10^{-4}. \quad (4)$$

Die Werte der *Konstanten*¹ gelten für 25°, angenähert auch für Raumtemperatur.

Ist die Acidität *h* gegeben — etwa durch die Gegenwart von *Puffern* in gehöriger Konzentration — so berechnen sich *v*, *u*, *w* und *s* aus den Anfangskonzentrationen *v*₀, *u*₀, *w*₀ und *s*₀ und den Umsätzen nach den den Gleichgewichten (3) und (4) entsprechenden Reaktionen.

Wird die Bleichlauge aus *Chlor und Lauge* — zur Vereinfachung der Gleichungen seien stets *Kalisalze* als in Verwendung genommen gedacht — nach der Gleichung:



bereitet, so lassen sich *drei Fälle* unterscheiden, in welchen die *Acidität* und damit die Natur und Zusammensetzung der Bleichlauge eine *wohldefinierte* ist.

Verwendet man auf *ein* Mol Cl₂ merklich *mehr* als *zwei* Mole KOH, so erhält man eine Lösung, die ihrer Zusammensetzung nach auch aus KClO, KOH und KCl bereitet werden könnte und mit ihr identisch ist. Bezeichnen *v*₀, *l*₀ und *s*₀ die „*analytischen Konzentrationen*“ der letzteren drei Stoffe, so folgt das *h* nach:

$$h = \frac{10^{-14}}{l_0} \quad (6)$$

wo 10⁻¹⁴ das Ionenprodukt des Wassers ist. Führen wir dieses *h* und *v*₀ und *s*₀ in die Gleichungen (3) und (4) ein, so ergibt sich, daß Unterchlorigsäure und Chlor verschwindend klein gegenüber Hypochlorit sind, daß also *kein* merklicher Umsatz statthat. Es sind somit die *wirklichen* Konzentrationen gleich den *analytischen*, oder *v* = *v*₀ und *s* = *s*₀, ferner $\Phi = v$.

Verwendet man auf *ein* Mol Cl₂ mehr als *ein*, aber weniger als *zwei* Mole KOH, so erhält man eine Lösung, die mit einer aus KClO, HClO und KCl bereiteten identisch ist. Ein merklicher Umsatz zwischen letzteren Stoffen hat nach (3) und (4) *nicht* statt, die wirklichen Konzentrationen sind nach *v* = *v*₀, *u* = *u*₀

¹ Literatur bei A. SKRABAL und A. BERGER, Mh. Chem. 70 (1937) 168, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 168.

und $s=s_0$ gleich den analytischen, ferner ist $\Phi=v+u$, und die Acidität ist nach:

$$h=\delta \frac{u}{v} \quad (7)$$

definiert.

Verwendet man schließlich auf *ein* Mol Cl_2 *weniger* als ein Mol KOH, so erhält man eine Lösung, die man auch aus HClO, Cl_2 und KCl bereiten könnte. Nunmehr zeigt sich aber, daß die *wirklichen* Konzentrationen der drei Stoffe mit den *analytischen* oder den zur Bereitung der Lösung verwendeten *nicht mehr identisch* sind. Es verlaufen nämlich die Reaktionen



und



im *merklichen* Ausmaße. Durch das Zeichen \rightleftharpoons soll angedeutet werden, daß obige Reaktionen bis zu ihrem *Gleichgewichte* verlaufen. Bezeichnet y den Umsatz nach (8) und x den nach (9), so gilt für die *wirklichen* Konzentrationen in ihrer Abhängigkeit von den *analytischen* und den Umsätzen y und x :

$$\left. \begin{aligned} [\text{ClO}'] &= v = y \\ [\text{HClO}] &= u = u_0 - y + x \\ [\text{Cl}_2] &= w = w_0 - x \\ [\text{Cl}'] &= s = s_0 + x \\ [\text{H}'] &= h = y + x \end{aligned} \right\} \quad (10).$$

Es läßt sich nun leicht zeigen, wann das y gegenüber x verschwindend klein ist, so daß die Konzentrationen *allein* durch den Umsatz nach (9) und das Gleichgewicht (4) geregelt sind:

$$x(s_0 + x)(u_0 + x) = \sigma(w_0 - x). \quad (11)$$

Das gibt die kubische Gleichung:

$$x^3 + (u_0 + s_0)x^2 + (\sigma + u_0 s_0)x - \sigma w_0 = 0. \quad (12)$$

Wählen wir etwa $u_0 = w_0 = 0.1$ und $s_0 = 0$, so folgt als *einzige* Wurzel von physikalischer Bedeutung $x = 0.0178$.

Die *wirklichen* Konzentrationen sind also von den *analytischen wesentlich* verschieden und zwar:

$$\left. \begin{aligned} [\text{HClO}] &= u = u_0 + x = 0.1178 \\ [\text{Cl}_2] &= w = w_0 - x = 0.0822 \\ [\text{Cl}'] &= [\text{H}'] = x = 0.0178 \end{aligned} \right\} \quad (13).$$

Für das Hypochlorit ion folgt nach (3):

$$v = \frac{\delta u}{h} = \frac{5.6 \cdot 10^{-8} \cdot 0.1178}{0.0178} = 3.71 \cdot 10^{-7}. \quad (14)$$

Es ist verschwindend klein gegenüber den beiden anderen Formen des Bleichchlores und daher gilt $y=0$ und $\Phi = u + w = u_0 + w_0$.

Leiten wir Chlor in Lauge oder in einen alkalischen Puffer, so ist die Einstellung der Gleichgewichte (3) und (4) das Ergebnis des *ersten, raschen* Reaktionsaktes². Ihm folgt als *zweiter, langsamer* Reaktionsakt die Umwandlung des bleichenden Chlors Φ in Chlorid und *Chlorat* oder das *Zurückgehen des Bleichvermögens* der Bleichlauge. Während dieses zweiten Reaktionsaktes sind die Gleichgewichte (3) und (4) *laufend*, indem sie sich unbeschadet der Chloratbildung immer wieder von neuem einstellen.

Die *Geschwindigkeit* des zweiten Reaktionsaktes ist von der Zusammensetzung des Bleichchlores abhängig und für $\Phi = v + u$ am *größten*. Wenn $v : u = 1 : 2$, geht sie durch ein *Maximum*³.

Die Bildung von Chlorat aus Bleichchlor ist *unaufhaltbar*, sie ist die *Hauptreaktion der Kinetik der Bleichlaugen*. Um letztere zu *messen*, bedarf es der *Analyse* der Bleichlaugen, die sich auf die drei Fälle $\Phi = v$, $\Phi = v + u$ und $\Phi = u + w$ erstreckt. Andererseits hat aber die Durchführung der Analyse die Kenntnis der Gleichgewichte und der Kinetik der Chlorbleichlaugen zur Voraussetzung. Nur wenn Statik und Kinetik der Bleichlaugen gegeben sind, vermag man die Analysenmethoden zu beurteilen und anzugeben, *was analysiert wird*.

Noch ein weiteres Moment tritt hinzu. Zur Analyse von Φ verwendet man das *Oxydationsvermögen* des bleichenden Chlors gegenüber einem Reduktionsmittel. Der *Bleichprozeß* selbst entspricht einer *Oxydation* des Bleichgutes durch Bleichchlor. Aus der Erfahrung weiß man, daß im allgemeinen diejenigen Stoffe, die die *Haltbarkeit* der Bleichlaugen *erhöhen*, auf den Bleichprozeß selbst *verzögernd* wirken, und umgekehrt. Zur Reduktion des Bleichchlores muß man also die Bedingungen herbeiführen, unter welchen auch die *Chloratbildung* begünstigt wird, so daß die Analysierbarkeit von Φ und die Reaktion $\Phi \rightarrow \text{ClO}_3'$ Hand in Hand gehen. Die genauesten Methoden zur Bestimmung von Bleichchlor

² A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 309.

³ A. SKRABAL, Mh. Chem. 72 (1939) 223, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 147 (1939) 299.

sind nun die *jodometrischen*, bei denen *Jodion* durch das Bleichchlor oxydiert wird. Jodion und Chlorbleichlauge bilden aber Chlorion und *Jodbleichlauge*, so daß die Methodik der Analyse der Chlorbleichlaugen auch die Kenntnis der Statik und Kinetik der Jodbleichlaugen zur Voraussetzung hat. Sie sind noch sehr viel verwickelter als die der Chlorbleichlaugen.

Die eben dargelegten und noch andere Verhältnisse bedingen es, daß die einzelnen zur Analyse von Bleichchlor vorgeschlagenen Methoden scheinbar einander *widersprechen*. Es soll daher im folgenden unsere Aufgabe sein, diese Widersprüche zu klären und die *Bedingungen* aufzuzeigen, unter welchen die Analyse der Chlorbleichlaugen zu *glatten* Reaktionen, also zu Vorgängen führt, die „*im System richtig*“ sind. Aus der großen Zahl der vorgeschlagenen Methoden sollen nur diejenigen herausgegriffen werden, die einfach und möglichst genaue Resultate zeitigen. Letzteres trifft vor allem für die *jodometrischen* zu. In § 3 wird dann von diesen Methoden zur Messung der *Kinetik* der Chlorbleichlaugen Gebrauch gemacht werden.

§ 2. Zur Analyse der Chlorbleichlaugen.

Was die reichhaltige Literatur über die Analyse der Chlorbleichlaugen anlangt, so sei auf die Lehrbücher verwiesen, vor allem auf die Maßanalyse von J. M. KOLTHOFF⁴. Eine ausgezeichnete kritische Besprechung der Analysemethoden findet man auch in einem Buche von P. HEERMANN⁵.

Wegen der beiden Möglichkeiten $\Phi = v + u$ und $\Phi = u + w$ kann man entweder die *beiden* nebeneinander vorhandenen Formen des Bleichchlores bestimmen, oder man bestimmt *nur eine* der beiden Formen und das *Gesamtleichchlor* Φ .

Verwenden wir *Kaliumjodid* als Reduzens, so kann letzteres durch Bleichchlor sowohl zu *Jod* als auch zu *Jodat* oxydiert werden, oder es entsteht *Jod neben Jodat* in einem *Verhältnis*, aus welchem wir auf die Mengen von *v* und *u* bzw. *u* und *w* schließen können. Wir wollen die Methoden, nach welchen aus Jodid *nur* Jod gebildet wird, als die „*Jodid-Jod-Methoden*“ bezeichnen. Die Methoden, nach welchen aus Jodid *nur* Jodat oder Jod *neben* Jodat entsteht, seien „*Jodid-Jodat-Methoden*“ benannt.

⁴ J. M. KOLTHOFF und H. MENZEL, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II. Bd. (Berlin 1931). Das Buch wird mit „KOLTHOFF“ und der Seitenzahl zitiert werden.

⁵ P. HEERMANN, Färberei- und textilchemische Untersuchungen (Berlin 1929). Das Buch wird mit „HEERMANN“ und der Seitenzahl zitiert werden.

Die Jodid-Jodat-Methoden. Im Jahre 1904 hat J. PONTIUS⁶ gezeigt, daß man das *Gesamtbleichchlor* im Chlorkalk auf die Weise bestimmen kann, daß man seine Lösung mit NaHCO_3 und Stärke versetzt und mit 0'1 n KJ bis zum Eintritt der Jodfärbung titriert. Alkalische Bleichlaugen müssen vorher mit Borsäure neutral gemacht werden. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Methode ist nach PONTIUS „im System richtig“.

Wir haben uns hievon durch den Vergleich mit anderen Methoden überzeugt. Wesentlich ist, daß *während* der Reaktion *Hypochlorit im Überschuß* vorhanden ist, was man erreicht, indem man zur *bewegten* Bleichlauge die Jodidlösung zufließen läßt, und nicht umgekehrt. Eine geeignete Acidität ist die des Borsäureborat-Puffers (Borax), also etwa $h = 6 \cdot 10^{-10}$.

Warum verläuft hier die Oxydation von Jodion zu *Jodat* und nicht zu *Jod*, und *wie* kommt die Blaufärbung im *Endpunkt* der Titration zustande? Die Antwort auf diese Fragen hat im wesentlichen J. M. KOLTHOFF⁷ gegeben. Das vorliegende Hypochlorit gibt mit Jodid *zunächst* Chlorid und Hypojodit, welches letzteres weitgehend hydrolysiert ist, also als *Unterjodigsäure*⁸ vorliegt. Mit dem zufließenden Jodid bildet letztere nach einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht *Jod*. *Beide* Formen des *Bleichjods* gehen spontan in Jodid und *Jodat* über, oder werden von dem vorhandenen Hypochlorit zu *Jodat* oxydiert. Im *Endpunkt* der Titration oder mit der Abreaktion des Hypochlorits bildet die zwischengebildete *Unterjodigsäure* mit dem Jodion der Maßflüssigkeit *Jod*. Daß die Färbung des letzteren mit Stärke nunmehr eine „bleibende“ ist, spricht dafür, daß das *Bleichjod* hauptsächlich durch *Hypochlorit* zu *Jodat* oxydiert wird.

J. PONTIUS weist darauf hin, daß sich nach seiner Titrationmethode an der *Einflußstelle* zu Anfang „rotbraune“, später „blauschwarze“ *Jodstärke* bildet, gegen Ende der Titration aber eine bleibende „*reinblaue*“ Färbung einstellt. Vor längerer Zeit haben wir⁹ gezeigt, daß *verdünnte* Lösungen von *Jod* und *Unterjodigsäure* „*untertrijodige Säure*“ HJ_3O bilden, die sich wie eine lockere Verbindung von HJO mit J_2 verhält. Sie färbt Stärke *nicht*, gibt aber auf Zusatz einer Spur von *Jodkalium* oder eines anderen Reduzens sofort eine „*reinblaue*“ Färbung. Das spricht dafür, daß nach der Titration nach PONTIUS gegen Ende gleichfalls *Untertrijodigsäure* vorhanden ist, die mit dem letzten Tropfen der Maßlösung „*reinblaue*“ *Jodstärke* liefert.

⁶ J. PONTIUS, Chem.-Ztg. 28 (1904) 59.

⁷ J. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41 (1922) 615.

⁸ Die Wortbildung ist für sich sowie in der Satzbildung einfacher und kürzer als „*unterjodige Säure*“. So kann man zu einer „*Lösung von schwefiger Säure*“ kurz „*schweflignsaure Lösung*“ sagen.

⁹ A. SKRABAL und F. BUCHTA, Chem.-Ztg. 33 (1909) 1184 und 1193.

Im Zusammenhang mit der Methode von PONTIUS sei auf die von PENOT¹⁰ verwiesen. F. MOHA hat letztere dahin modifiziert, daß er zur Chlorbleichlauge Arsenigsäure in NaHCO₃ im Überschuß hinzufügt und letzteren mit Jodlösung und Stärke zurückmißt. Das Verfahren läuft also auf die Titration von Arsenigsäure mit Jod hinaus, die vielfach studiert wurde (KOLTHOFF S. 372). Nach den Untersuchungen von J. M. KOLTHOFF¹¹ ist auch hier der systemrichtige Verlauf von der Acidität, der Jodionkonzentration und davon abhängig, ob man Jod zur Arsenigsäure fließen läßt oder umgekehrt verfährt. Die zu beobachtenden Reaktionsabläufe werden abermals von der Statik und Kinetik der *Jodbleich'augen* beherrscht.

Gehen wir zu den Bestimmungen der einzelnen Formen des Bleichchlores *nebeneinander* nach der *Jodid-Jodat-Methode* über, so hat E. KLIMENKO¹² gezeigt, daß man nach dieser Methode sowohl *Unterchlorigsäure* als auch letztere *neben Chlor* bestimmen kann. Wesentlich ist abermals, daß man die nicht zu konzentrierte Lösung von KJ in die Bleichlösung fließen läßt, und nicht umgekehrt. Wie bei J. PONTIUS soll auch hier während der Wechselwirkung das Bleichchlor in Überschuß gegenüber Jodid sein. Es verlaufen alsdann die Reaktionen:



Wird das Jod mit Thiosulfat austitriert, hernach angesäuert, so scheidet das nach (17) gebildete Jodat mit dem vorhandenen Jodkalium Jod aus, das abermals mit Thiosulfat gemessen wird. Zeigt die erste Titration a Grammatome Jod an, die zweite b , so ist nach obigen Reaktionsgleichungen $a = 2w + u$ und $b = u$, somit:

$$w = \frac{1}{2}(a - b) \quad u = b \quad (18)$$

KLIMENKO operiert mit Chlorwasser und Unterchlorigsäurelösungen. 1 cm³ des ersteren verbrauchte mit Jodkalium 0·85 cm³ 0·1 n Thiosulfat, 1 cm³ Unterchlorigsäurelösung 1·70 cm³ und nach dem Ansäuern abermals 1·70 cm³ 0·1 n Thiosulfat, das *Gemisch* der beiden Lösungen zunächst 2·55 cm³ und nach dem Ansäuern neuerlich 1·70 cm³ 0·1 n Thiosulfat, in Übereinstimmung mit obigen Reaktionsgleichungen.

Aus diesem *Befund* und den *Überlegungen*, die wir im Anschluß an die Gleichgewichte (8) und (9) in § 1 gemacht haben,

¹⁰ Über die geschichtliche Entwicklung der Analyse von Bleichchlor siehe A. SKRABAL, *Mh. Chem.* **32** (1911) 817.

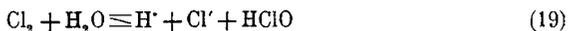
¹¹ J. M. KOLTHOFF, *Z. analyt. Chem.* **60** (1921) 393.

¹² E. KLIMENKO, *Z. analyt. Chem.* **42** (1903) 718. Vgl. auch E. KLIMENKO und B. KLIMENKO, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29** (1896) 478.

geht hervor, daß KLIMENKO nicht die *tatsächlichen* oder *aktuellen* Konzentrationen von Chlor und Unterchlorigsäure, sondern ihre *analytischen* oder *potentiellen* bestimmt. Letztere entsprechen den Mengen an Cl_2 und HClO , welche *zur Bereitung* des Systems genommen wurden, während erstere den Konzentrationen gleichkommen, die *nach Herstellung* des Systems und *Einstellung* der Gleichgewichte sich ausbilden. Bezeichnen w und u die aktuellen, w_0 und u_0 die analytischen Konzentrationen, so haben wir daher in (18) das w und u durch w_0 und u_0 zu *ersetzen*. Wie in § 1 gezeigt wurde, ist w von w_0 und u von u_0 verschieden, die *Summen* der beiden Konzentrationen sind aber nach $\Phi = w_0 + u_0 = w + u$ einander gleich, denn an dem Gehalt an Bleichchlor wird durch die *Einstellung* der Gleichgewichte *nichts* geändert.

Die Richtigkeit unserer Behauptung geht aus folgenden Überlegungen über den *Chemismus* (Reaktionsmechanismus) hervor.

Wir wollen vornächst annehmen, daß wir von „reinem Chlór“ ausgingen. In seiner Lösung stellt sich mit großer Geschwindigkeit im wesentlichen das Gleichgewicht:



ein und daher sind die Konzentrationen der drei Stoffe der rechten Seite der Gleichung *einander gleich*. Die kubische Gleichung (12) in § 1 entartet zu:

$$x^3 + \sigma x - \sigma w_0 = 0. \quad (20)$$

Wählen wir etwa $w_0 = 0.1$, so berechnet sich hieraus $x = 0.0314$ und somit:

$$[\text{H}'] = [\text{Cl}'] = [\text{HClO}] = 0.0314 \quad [\text{Cl}_2] = 0.0686.$$

Die Lösung ist also *stark sauer* und die aktuelle Konzentration des Chlors wesentlich *kleiner* als die analytische $w_0 = 0.1$.

Lassen wir zu dieser sauren Lösung allmählich die Jodkaliumlösung zufließen, so reagiert das Chlor nach



weg, und da Chlor nach (19) aus H' , Cl' und HClO *nachgeliefert* wird, wird die *analytische* Menge des Chlors gemessen, die nach (21) als Jod aufscheint. Weil zunächst die Lösung HCl und Chlor enthält, entstehen *vorübergehend*¹³ auch JCl und JCl_2 , welche Jodchloride gegen *Ende* der Reaktion, wo Jodkalium im Überschuß vorliegt, die äquivalente Jodmenge freigeben.

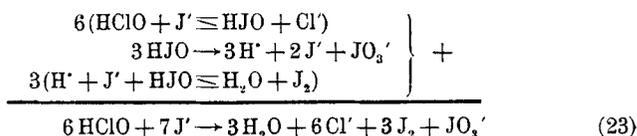
Mit Ablauf der Reaktion (21) ist die anfangs *saure* Lösung *ungefähr* „neutral“ geworden, was sich an der Hand des Jodhydrolyse- und des Trijodiongleichgewichtes leicht zeigen läßt.

Nunmehr wollen wir annehmen, daß wir von einer Lösung von „reiner“ Unterchlorigsäure ausgingen. Ihre Acidität wird durch das Gleichgewicht:

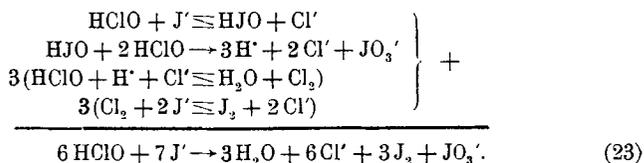
¹³ Vgl. C. WOŁOWSKI, Z. analyt. Chem. 38 (1899) 711.



bestimmt. Aus ihm berechnet sich für $u_0 = 0.1$ rund $h = 7.5 \cdot 10^{-5}$. Die Lösung ist „*schwach sauer*“, Unterchlorigsäure vorwiegend als undissoziierte Säure vorhanden. Lassen wir zur Lösung verdünntes Jodkalium zufließen, so setzt sich HClO mit Jodion zu HJO um. Je nachdem, ob Unterjodigsäure *spontan* Jodid neben Jodat bildet oder durch Unterchlorigsäure, die vornächst im Überschuß da ist, zu Jodat oxydiert wird, haben wir die *Reaktionsfolgen*:



beziehungsweise:



Im Zuge der *relativ* langsamen, zu *Jodat* führenden Reaktionen entsteht zwar *Wasserstoffion*, doch wird letzteres nach den relativ raschen, durch das Zeichen \rightleftharpoons gekennzeichneten Vorgängen abgefangen, so daß die Acidität der anfangs schwach sauren Lösung stetig abnimmt und mit Ende der *Bruttoreaktion* (23) der der neutralen entspricht. Die Bruttoreaktion (23) deckt sich mit der Reaktion (17) von KLIMENKO.

In den aus Chlor und Unterchlorigsäure bereiteten Lösungen verlaufen daher infolge der raschen Gleichgewichtseinstellung von (19) die Reaktionen (21) und (23), bzw. (16) und (17) nach dem Ausmaß der *analytischen* Konzentrationen von Chlor und Unterchlorigsäure. Es sind das jene Konzentrationen, die resultieren würden, wenn sich das Gleichgewicht (19) *ganz* nach der Chlorseite verlagern würde. Das Ausmaß dieser Verlagerung hängt von *jenem* der drei Stoffe: Wasserstoffion, Chlorion und Unterchlorigsäure ab, der im *Unterschuß* vorhanden ist. Gehen wir von „reinem“ Chlor aus, so sind die drei Stoffe in äquivalenten Mengen zugegen, sie verschwinden bei der Verlagerung *restlos* und es wird die Menge des angewandten Chlors gemessen. Gehen wir von Chlor und Unterchlorigsäure aus, so ist die *angewandte* Menge der letzteren die, die nach Verlagerung des Gleichgewichtes (19) hinterbleibt und die daher gemessen wird.

Schließlich können wir das *Analysengut* derart wählen, daß *kein* merklicher Umsatz nach (19) im Sinne von links nach rechts statthat. Dann *decken* sich die analytischen Konzentrationen mit den wirklichen. In diesem Falle bestimmen wir nach der Methode von KLIMENKO die *wirklichen* Konzentrationen von Chlor und Unterchlorigsäure. Bereiten wir das Reaktionsgut aus KCl, Cl_2 und HClO derart, daß wir $s_0 = 1$ und $w_0 = u_0 = 0.1$ wählen, so können wir in Gleichung (11) das $x = h$ gegenüber s_0 , w_0 und u_0 vernachlässigen und erhalten:

$$x = h = \frac{\sigma w_0}{s_0 u_0} = \frac{\sigma w}{s u} = 4.5 \cdot 10^{-4}. \quad (24)$$

Das Wasserstoffion ist alsdann ein „Instabiles“, seine Konzentration ist gegenüber den Konzentrationen der übrigen Reaktanten in (19) verschwindend klein, so daß an letzteren durch den Verlauf von (19) *nichts* geändert wird. Ferner ist nach wie vor das *Hypochlorition* instabil. Seine Konzentration berechnet sich nach (3) zu:

$$v = \frac{\delta u}{h} = 1.24 \cdot 10^{-5}, \quad (25)$$

also ebenfalls klein gegenüber $u = u_0 = 0.1$.

Analytische und wirkliche Konzentration decken sich auch in einer aus HClO und KClO bereiteten Lösung, ins solange das nach (7) berechnete h klein gegenüber u und v ist. Wir haben daher das Prinzip der Methode von KLIMENKO benutzt, um Unterchlorigsäure neben Hypochlorit zu bestimmen, indem wir verdünnte Lösungen von KJ zum Analysengut fließen ließen.

Es verlaufen alsdann die Reaktionen:



Wird nach dem Austitrieren des Jods mit Thiosulfat angesäuert, so scheidet das vorhandene Jodat *Jod* aus, das wieder mit Thiosulfat gemessen wird. Zeigt die *erste* Titration a , die *zweite* b Grammatome Jod an, so ist $u = a$ und $2v + u = b$, woraus sich u und v nach:

$$u = a \quad v = \frac{1}{2}(b - a) \quad (28)$$

berechnen.

Natürlich kann man auch so verfahren, daß man Unterchlorigsäure nach (26) bestimmt und das v aus dem u und dem *Gesamtleichchlor* $\Phi = u + v$ ermittelt. Wir haben mit dieser Analysenmethode ausgezeichnete Erfahrungen gemacht.

Während des ganzen Verlaufes von (26) und (27) herrscht eine Acidität, die *ungefähr* dem Neutralpunkte ($h = 10^{-7}$) entspricht. Die Theorie der beiden Reaktionen folgt aus den bisherigen Darlegungen.

Die Jodid-Jod-Methoden. Aus chlorathältigen Bleichlaugen scheiden Jodkalium und Säure *Jod* aus, das dem *Bleichchlor* entspricht und mit Thiosulfat gemessen werden kann. Das Verfahren reicht auf R. W. BUNSEN zurück. Verwendet man *verdünnte* Salzsäure, so besteht keine Gefahr, daß auch Chlorat Jod ausscheidet¹⁴.

¹⁴ Siehe z. B. W. EBERT und J. NUSSBAUM, Hypochlorite und elektrische Bleiche (Halle a. S. 1910), S. 220.

Die Säuredosierung ist unwesentlich, wenn *Essigsäure* verwendet wird, weil in einer solchen Lösung die Reaktion zwischen Jodid und Chlorat so gut wie ausbleibt.

Gegen die Verwendung von Essigsäure in der Jodometrie wurden wiederholt Bedenken geltend gemacht, weil sie einen Jodverbrauch bedingen kann¹⁵. Wir haben einen solchen *nicht* beobachtet. Nach KOLTHOFF (S. 393) ist letzterer auf einen Gehalt der Essigsäure an *Ameisensäure* zurückzuführen, weshalb er vorschlägt, an Stelle der Essigsäure *Bernsteinsäure* zu benutzen. Verwendet man Essigsäure, so ist es daher ratsam zu prüfen, ob letztere gegen Jod *inert* ist.

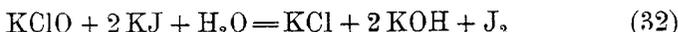
Vermag man also einerseits nach der Jodid-Jod-Methode das *Gesamtbleichchlor* sehr genau zu bestimmen, so liegen andererseits Vorschläge vor, nach ihr auch Chlor neben Unterchlorigsäure und Unterchlorigsäure neben Hypochlorit zu bestimmen. Sie stammen von G. LUNGE¹⁶. Nach den obigen theoretischen Ausführungen sind diese Verfahren derart anzustellen, daß man zu einer *konzentrierten* Lösung von KJ die Bleichlauge allmählich zufließen läßt — und nicht umgekehrt —, so daß *während* des Reaktionsverlaufes Jodkalium im Überschuß zugegen ist.

Die Bestimmung von Chlor neben Unterchlorigsäure erfolgt nach:



Nach dem Austitrieren des Jods mit Thiosulfat wird das nach (30) gebildete Alkali mit Säure titriert. Auch nach diesem Verfahren werden nach den oben gemachten Darlegungen die *analytischen* Konzentrationen von Chlor und Unterchlorigsäure bestimmt.

Der Bestimmung von Unterchlorigsäure neben Hypochlorit liegen die Reaktionen zugrunde:



wonach zunächst das Jod und hernach das Alkali titriert werden kann.

Diese beiden Verfahren haben gegenüber den oben erwähnten, auf dem Prinzip von KLIMENKO fußenden, nichts voraus, weil acidimetrische Titrierungen *verdünnter* Lösungen weniger genau sind als jodometrische. Sie sind aber von starkem theoretischen Interesse.

¹⁵ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 43.

¹⁶ G. LUNGE nach E. BERL., Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. I (Berlin 1931), S. 371.

Gegen die Verfahren kann man *zwei Bedenken* geltend machen. Einmal kann Jod mit Alkali *Jodat* bilden, wodurch zu wenig Jod und damit zu *wenig* Bleichchlor gefunden werden würde. Dann bildet Jod mit Alkali *Hypoiodit*, das mit Thiosulfat nicht nur zu Tetrathionat sondern auch zu Sulfat reagiert. Die Jodtitration wäre demnach „*nicht richtig im System*“.

Diese Bedenken waren für HEERMANN (S. 140) maßgebend, die Verfahren von LUNGE in der Weise zu modifizieren, daß er neben Jodkalium *titrierte* Salzsäure im Überschuß anwendet und letzteren nach der Titration des Jods mit Thiosulfat mit Lauge *zurückmißt*. Die Fehlerquellen werden hiedurch beseitigt, allerdings auf Kosten der *direkten* Methode von LUNGE, die zu einer *Restmethode* gemacht wird.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß einem erfahrenen Analytiker wie G. LUNGE die Fehler seiner Methode entgangen sein sollten, wenn sie erheblich gewesen wären. In der Tat folgt aus der Theorie der Kinetik der *Jodbleichlaugen*, daß sich die oben erwähnten Fehlerquellen durch einen gehörigen *Überschuß* an Jodkalium weitgehend ausschalten lassen.

Einmal folgt aus den kinetischen Messungen der Bildung von Jodat aus Jod und Lauge¹⁷, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion nach einer *hohen* Potenz des Jodions *verzögert* wird, so daß man das Jod austitrieren kann, bevor die Jodatbildung ein erhebliches Ausmaß erreicht.

Ferner weiß man aus uralten Beobachtungen von C. F. SCHÖNBEIN, daß „Jodkalium freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen vermag“, welche Beobachtungen bis auf unsere Tage immer wieder bestätigt werden konnten. Dieser Schutz bezieht sich auf das *Gleichgewicht*:



das heute sehr genau bekannt ist. Es ist durch:

$$\frac{[HJO][J']^2}{[J_3'][OH']} = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-2} \quad (34)$$

gegeben. Ist $[J'] = 1$ und $[OH'] = 0 \cdot 1$, so folgt hieraus das Verhältnis $[JOH] : [J_3'] = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$. Es kann also auch in *stark alkalischer* Lösung das Bleichjod vorwiegend als J_3' vorliegen, wenn die Konzentration von *Jodion* gehörig groß ist.

Ob bei der Titration mit Thiosulfat letzteres zu Tetrathionat oder zu Sulfat oxydiert wird, hängt nach den Beobachtungen von E. ABEL¹⁸ von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, und zwar derart, daß bei *rascher* Reaktion *Tetrathionat*, bei *langsamer* — ohne daß die Tetrathionatstufe passiert wird — das stabile *Sulfat* entsteht. In *saurer* Lösung ist das Tetrathionat gegenüber Jod *stabil*, in *alkalischer* Lösung wird sowohl Tetrathionat als auch Thiosulfat zu Sulfat oxydiert. Die Oxydation erfolgt über eine *instabile* Zwischenstufe der Reaktion *Bleichjod* \rightarrow *Jodat*. Ist der Umsatz nach letzterer Reaktion gering — und er kann, wie gesagt wurde, durch *Jodion* vermindert werden — so wird auch das Ausmaß der *Sulfatbildung* verringert. Wir kommen somit zu dem Schluß, daß bei gehöriger *Jodionkonzentration* auch in *alkalischer* Lösung Thiosulfat durch Bleichjod zu *Tetrathionat* oxydiert wird.

Das Verhältnis zwischen *Hypoiodit* und *Jod* wurde nach (34) unter der Voraussetzung berechnet, daß ersteres auch in stark alkalischer Lösung weitgehend *hydro-*

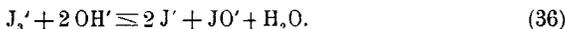
¹⁷ A. SKRABAL, Mh. Chem. 32 (1911) 815.

¹⁸ E. ABEL, Z. anorg. Chem. 74 (1912) 335.

lysiert ist, also als Unterjodigsäure vorliegt. Ist letzteres *nicht* der Fall, so wäre dieses Verhältnis nach:

$$\frac{[\text{JO}'] [\text{J}']^2}{[\text{J}_3'] [\text{OH}']^2} = 3 \cdot 9 \cdot 10^{12} \delta \quad (35)$$

zu berechnen, wo δ die Dissoziationskonstante der Unterjodigsäure ist, entsprechend dem Gleichgewichte:

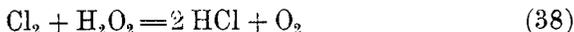


Nach A. FÜRTH¹⁹ ist $\delta = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$, so daß (35) lautet:

$$\frac{[\text{JO}'] [\text{J}']^2}{[\text{J}_3'] [\text{OH}']^2} = 98. \quad (37)$$

Für $[\text{OH}'] = 0 \cdot 2$ und $[\text{J}'] = 3$ wird nach (34) $[\text{HJO}]:[\text{J}_3'] = 0 \cdot 00087$ und nach (37) $[\text{JO}']:[\text{J}_3'] = 0 \cdot 44$. In der zitierten Arbeit aus dem Jahre 1911 habe ich an der Hand einer qualitativen Methode („Jodkaliumprobe“) und kinetischer Messungen gezeigt, daß bei den gewählten Konzentrationen von OH' und J' das Bleichjod ganz überwiegend als *Trijodion* vorliegt, was nur dann möglich ist, wenn δ wesentlich *kleiner* als $2 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$ ist, wofür auch andere Zusammenhänge sprechen²⁰. Zahlreiche Beobachtungen lassen sogar schließen, daß die Unterjodigsäure *amphoterer* Natur ist, also nach $\text{JOH} \rightleftharpoons \text{J}' + \text{OH}'$ auch als *Base* dissoziiert. Für die *Basenkonstante* der Unterjodigsäure berechnet H. D. MURRAY²¹ aus elektro-motorischen Messungen $3 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$ für 25°.

Die Wasserstoffsuperoxyd-Methoden. Als *Reduzens* gegenüber Bleichchlor kann auch H_2O_2 Verwendung finden. Der Verlauf der Reaktionen:



würde es ermöglichen, sowohl das Gesamtbleichchlor, als auch Chlor neben Unterchlorigsäure und Unterchlorigsäure neben Hypochlorit zu bestimmen, denn einerseits kann der entwickelte Sauerstoff gasvolumetrisch gemessen oder der Überschuß an H_2O_2 mit Permanganat titriert, andererseits die gebildete Säure bestimmt werden.

Der Verlauf dieser Reaktionen in *alkalischer* Lösung ist ein ganz *glatter*. Man kann derart das *Gesamtbleichchlor* genau bestimmen. Verwendet man zum Alkalisieren *titrierte* Lauge, so vermag man durch Titration des Laugenüberschusses, also nach

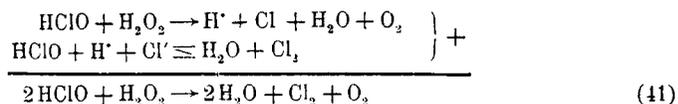
¹⁹ A. FÜRTH, Z. Elektrochem. 28 (1922) 57.

²⁰ A. SKRABAL und R. SKRABAL, Mh. Chem. 71 (1938) 251, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 146 (1938) 697.

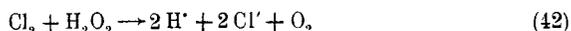
²¹ H. D. MURRAY, J. Chem. Soc. London 127 (1925) 882.

einer *Restmethode*, auch die *analytischen* Konzentrationen von Cl_2 neben HClO bzw. HClO neben KClO zu bestimmen (HEERMANN S. 138).

Anders steht es mit den *direkten* Methoden. Betrachten wir zunächst den Fall, daß wir von einer aus Cl_2 und HClO bereiteten Lösung ausgingen. Auf Zusatz von H_2O_2 im Überschuß geht dann die Reaktion (39) mit *überragender* Geschwindigkeit vor sich. Nehmen wir zur *Vereinfachung* an, daß die Chlorhydrolyse (19) diesem raschen Vorgang an Geschwindigkeit gleichkäme, so verläuft gemäß:



die Reaktion (41) als *Bruttoreaktion* dieses *ersten, raschen Reaktionsaktes*. Ihm folgt als *zweiter, langsamer Reaktionsakt* der Verkauf der *zwei Bruttoreaktionen*:



und zwar derart, daß zunächst *beide* Reaktionen *nebeneinander*, gegen Ende (43) *allein* statthat.

Die Reaktionen (42) und (43) gehören zu jenen, die kinetisch (experimentell und theoretisch) am besten untersucht und geklärt sind²². Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Reaktionen (38) und (39) die stöchiometrischen Verhältnisse *nicht* richtig wiedergeben, indem gemäß (43) ein *Plus* an H_2O_2 zersetzt und an Sauerstoff entwickelt wird. Darüber hinaus geht der Vorgang *nicht* in einem Zuge vor sich, sondern in zwei zeitlich aufeinander folgenden Reaktionsakten.

Etwas besser steht es hinsichtlich der Bestimmung von HClO neben KClO . Die Reaktionen (39) und (40) verlaufen *sehr rasch*, und da die nach (39) gebildete HCl nach $\text{KClO} + \text{HCl} = \text{HClO} + \text{KCl}$ *abgefangen* wird, ist vornehmst (40) *alleinige* Bruttoreaktion. Mit dem Aufbrauch der KClO geht letztere in die Bruttoreaktion (41) über. Damit endet der *erste* rasche Reaktionsakt. Ihm folgen wieder die langsamen Reaktionen (42) und (43) als *zweiter* Reaktionsakt.

Mit den hier dargelegten Überlegungen stimmen die Beobachtungen und Deutungen von F. FÖRSTER und F. JORRE²³, welche Forscher vor langer Zeit die Wasserstoffsperoxydmethode zur Bestimmung von Unterchlorigsäure neben Hypochlorit in Vorschlag gebracht haben. Sie zeigen, daß es nötig ist, einen Überschuß von 3% igem Wasserstoffsperoxyd „schnell und unter lebhaftem Umrühren mit der Hypochloritlösung zu vermischen“. „Läßt man die Hypochloritlösung nicht schnell, sondern nur langsam einfließen, so würde zu *wenig*²⁴ Sauerstoff und zu wenig NaOH verbraucht werden. Der Grund dafür liegt darin, daß bei zu langsamen Zufluß von H_2O_2 die entstehende HCl Zeit und Gelegenheit hat, mit noch

²² A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228 bzw. 242. In dieser Arbeit auch Hinweise auf die einschlägige Literatur.

²³ F. FÖRSTER und F. JORRE, Z. anorg. Chem. 23 (1900) 158.

²⁴ Das trifft zu, wenn die Analyse zu Ende des *ersten*, raschen Reaktionsaktes vorgenommen wird. Der zweite Reaktionsakt bedingt ein *Plus* an Sauerstoff.

vorhandener HClO nach der Gleichung $\text{HCl} + \text{HClO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ freies Chlor zu bilden.“

Es ist zu erwarten, daß das Ergebnis ein noch besseres ist, wenn *nicht* H_2O_2 zur Bleichlauge, sondern umgekehrt letztere zu überschüssigem Wasserstoff-superoxyd gegossen wird.

Die Bestimmung der Bleichchlorformen mit H_2O_2 läuft also auf acidimetrische Titrations hinaus, die für verdünnte Lösungen nicht so genau sind wie die *jodometrischen*. Wir haben daher nur die letzteren benutzt.

Dagegen kann man von der Wasserstoffsuperoxydmethode zur *Bestimmung des Chlorions* in Bleichlaugen mit Vorteil Gebrauch machen. Wir verfahren derart, daß wir zu der mit Ätznatron *alkalisch* gemachten Bleichlauge H_2O_2 im Überschuß zusetzen, letzteren durch Erwärmen am Wasserbade vernichten, nach dem Erkalten die Lauge mit Salpetersäure neutralisieren und das *Chlorion* mit Silbernitrat nach der Methode von F. MOHR titrieren. Wird von diesem *Gesamtchlorion* die Menge in Abzug gebracht, die durch Reduktion des *Bleichchlores* gebildet wurde, so erhält man das *freie Chlorion*. Wenn von letzterem nur wenig vorhanden ist, so folgt es als *kleine Differenz*. Das ist leider nicht zu umgehen, da keine Methode der *direkten* Bestimmung von Chlorion neben Bleichchlor vorliegt.

Übersehen wir zum Schlusse dieses § 2 die aus dem Experiment und der Theorie gewonnenen Gesichtspunkte, so können wir hinsichtlich der *Analyse der Chlorbleichlaugen* im besonderen und der analytischen Methoden im allgemeinen folgendes feststellen.

Die analytische Aufgabe ist eine *einfache*, wenn das *Reaktionsgut* mit dem *Reagens* nach *einer* und *nur einer* Bruttoreaktion reagiert. In der analytischen Praxis sprechen wir alsdann von einer „glatten Reaktion“ und einer „systemrichtigen Methode“.

Die Aufgabe ist eine *verwickelte*, wenn Reaktionsgut und Reagens miteinander nach *zwei* oder *mehreren* Bruttoreaktionen zu reagieren vermögen, die zueinander in keiner stöchiometrischen Beziehung sind und daher nur durch *zwei* oder *mehrere* Reaktionsgleichungen beschrieben werden können. Alsdann liegen Bruttoreaktionen vor, die zueinander im Verhältnis von *Simultanreaktionen* stehen. Zur *Lösung* der Aufgabe ist es alsdann erforderlich, durch „*Reaktionslenkung*“ den Reaktionsablauf in eine *einzig*e Bahn zu leiten und eine *einzig*e Bruttoreaktion herbeizuführen.

Die Reaktionslenkung kann auf mehrfache Art vorgenommen werden. Sind die zu lenkenden Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit auf verschiedene Weise von der *Acidität* abhängig, so kann die letztere zur Lenkung herangezogen werden. Insoferne die Wirkung der Acidität katalytischer Natur ist, ist diese Lenkung eine *katalytische*. Ferner wurde gezeigt, daß man die Lenkung durch Variation des *Verhältnisses* der Konzentrationen von Reaktionsgut zu Reagens vornehmen kann. Weil die Reaktionen der Analyse in der Regel *sehr rasch* verlaufen, kann man dieses Verhältnis auch auf die Weise variieren, daß man entweder das Reagens zum Reaktionsgut fließen läßt oder aber umgekehrt verfährt.

Die *Kenntnis* der Reaktionen zwischen Reaktionsgut und Reagens hinsichtlich der *Gleichgewichte* und der *Geschwindigkeiten* ermöglicht es, von dieser Kenntnis bei der Reaktionslenkung Gebrauch zu machen. Ferner erlaubt sie es, anzugeben, ob durch die Analyse „*analytische*“ oder „*wirkliche*“ Konzentrationen bestimmt werden und wann sich beide *decken*.

Was für die Analyse gilt, gilt — wie gezeigt werden wird — weitgehend für die kinetischen Untersuchungen. Auch in der Kinetik ist das Hinarbeiten auf eine *einzig*e Bruttoreaktion erfolgsverbürgend²⁵. Ebenso bedeutet es für die Kinetik eine Vereinfachung des Problems, wenn sich wirkliche und analytische Konzentration decken.

§ 3. Zur Kinetik der Chlorbleichlaugen.

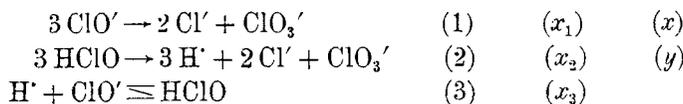
Die *Bildungsgeschwindigkeit von Chlorat* haben wir in Lösungen aus Hypochlorit und Unterchlorigsäure einerseits, aus Unterchlorigsäure und Chlor andererseits gemessen. Zur Bereitung der Reaktionsgemische sind wir wieder von einer „Standlösung“ ausgegangen, die neben NaClO etwas freies NaOH und möglichst wenig NaCl enthielt. Auf diese drei Bestandteile wurde die Standlösung in der Weise analysiert, daß in einer Probe nach der Wasserstoffsuperoxydmethode das *freie Alkali* und das *Gesamtchlorion*, in einer anderen das *Bleichchlor* mit KJ und Essigsäure bestimmt wurde. Aus der stets frisch bereiteten Standlösung, titrierter Schwefelsäure und Wasser wurden die Reaktionsgemische bereitet, deren Anfangszusammensetzung in Molen je Liter am Kopf eines jeden Zeitversuches angegeben erscheint.

²⁵ Vgl. etwa A. SKRABAL und A. M. HUGETZ, Mh. Chem. 47 (1926) 17.

Die Temperatur war — wenn nicht anders angegeben — stets 25°.

Bezüglich der *Berechnung der Zeitversuche* sei auf zwei vorhergehende Arbeiten ein für allemal verwiesen²⁶.

Lösungen aus Hypochlorit und Unterchlorigsäure. In diesen Lösungen verlaufen folgende *Simultanreaktionen*:



deren Umsatzvariablen mit x_1 bis x_3 bezeichnet seien. Da die Addition von (2) und 3-mal (3) die Reaktion (1) ergibt, was wir symbolisch durch

$$(1) = (2) + 3(3) \quad (4)$$

andeutend wollen, sind infolge dieser *einen* Beziehung von den drei Reaktionen nur $3 - 1 = 2$ Reaktionen *unabhängig*, und demgemäß läßt sich die jeweilige Zusammensetzung des reagierenden Systems durch *zwei* Umsatzvariable darstellen, die als die „*Systemvariablen*“ bezeichnet seien²⁷. Weil in *beliebigen* zwei der drei Reaktionen *alle* Reaktanten aufscheinen, bleibt es sich gleich, *welche zwei* Reaktionen wir als die unabhängigen wählen. Wir wählen die beiden ersten Reaktionen mit den Systemvariablen x und y als die unabhängigen, so daß für die *laufenden* Konzentrationen gilt:

$$\left. \begin{array}{l} u = [\text{ClO}'] = a - 3x_1 - x_3 = a - 3x \\ v = [\text{HClO}] = b - 3x_2 + x_3 = b - 3y \\ [\text{ClO}_3'] = x_1 + x_2 = x + y \\ s = [\text{Cl}'] = c + 2x_1 + 2x_2 = c + 2x + 2y \\ h = [\text{H}'] = 3x_2 - x_3 = 3y \end{array} \right\} \quad (5)$$

Von der Reaktion (3) wissen wir, daß sie gegenüber den beiden anderen *sehr rasch* verläuft, so daß sie während des *meßbaren* Reaktionsaktes der Chloratbildung „*laufendes Gleichgewicht*“ ist. Daher geht die Reaktion (3) nur mit ihrer *Gleichgewichtskonstanten* in das Zeitgesetz der Chloratbildung ein.

²⁶ A. SKRABAL, Mh. Chem. 72 (1938) 200, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1938) 276 und Mh. Chem. 72 (1939) 223, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1939) 299.

²⁷ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 309 und A. SKRABAL, „Von der Sprache der chemischen Reaktionsgleichungen“ in Wissenschaftliches Jahrbuch der Universität Graz (Graz 1940) S. 199.

Aus den Gleichungen (5) folgen als die Beziehungen zwischen den Umsatzvariablen der Einzelreaktionen und den Systemvariablen:

$$x = \frac{1}{3}(3x_1 + x_3) \qquad y = \frac{1}{3}(3x_2 - x_3). \quad (6)$$

Solange noch die Konzentrationen von Hypochlorit und Unterchlorigsäure groß sind gegenüber der von Wasserstoffion, decken sich von ClO' und HClO die wirklichen und analytischen Konzentrationen. Alsdann ist H' ein „Instabiles“ und seine Konzentration $[\text{H}'] = 3x_2 - x_3$ eine kleine Differenz. Somit ist nach (6) auch y eine kleine Differenz und damit verschwindend klein gegenüber x , so daß die Reaktion (1) *alleinige Bruttoreaktion* ist. In Lösungen von Unterchlorigsäure und Hypochlorit ist daher im Zuge der Chloratbildung $[\text{HClO}]$ konstant und $[\text{ClO}']$ variabel. Letztere Konzentration verändert sich nach dem *Zeitgesetz*:

$$\frac{-d[\text{ClO}']}{dt} = \frac{\delta[\text{Cl}'][\text{HClO}]^2[\text{ClO}']}{\delta^2\Lambda_1[\text{Cl}'][\text{HClO}] + \Lambda_2[\text{ClO}']^2} \quad (7)$$

wo δ die Dissoziationskonstante der Unterchlorigsäure und Λ_1 und Λ_2 nach:

$$\Lambda_1 K_1 = 1 \qquad \Lambda_2 K_2 = 1 \quad (8)$$

reziproke Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

Die Zeitgleichung (7) vermag auf zweierlei Weise zu *entarten*. Ist im Nenner das erste Glied groß gegenüber dem zweiten, so resultiert:

$$\frac{-d[\text{ClO}']}{dt} = \frac{K_1}{\delta} [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}'] = k [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}']. \quad (9)$$

Dieses „*Grenzzeitgesetz*“ wurde zum erstenmale von F. FOERSTER experimentell verifiziert. Sein Koeffizient k soll daher als die „*FOERSTERSche Konstante*“ bezeichnet werden.

Ist umgekehrt das zweite Nennerglied groß gegenüber dem ersten, so degeneriert die Gleichung (7) zu:

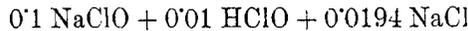
$$\frac{-d[\text{ClO}']}{dt} = K_2 \delta \frac{[\text{Cl}'][\text{HClO}]^2}{[\text{ClO}']}. \quad (10)$$

Letzteres Grenzzeitgesetz ist in den aus HClO und ClO' bereiteten Chlorbleichlaugen *nicht* zu realisieren, weil auch in *chloridarmer* Lösung alsbald nach Reaktionsbeginn das erste Glied des Nenners gegenüber dem zweiten kommensurabel wird. Es liegt das daran, daß das Verhältnis $\delta^2\Lambda_1 : \Lambda_2$ von der Größenordnung 200 ist.

Unsere Aufgabe bestand darin, das Λ_2 bzw. K_2 aus dem Zeitgesetze (7) zu erschließen. Zu diesem Behufe mußte von Bleichlaugen ausgegangen werden, welche möglichst *arm* an Chlorid und Unterchlorigsäure waren.

Bei Zeitversuch 1 wurde lediglich das *Bleichchlor* Φ durch Versetzen einer Probe mit Essigsäure und KJ und Titration mit Thiosulfat bestimmt, die Konzentration von *Chlorion* aus der Bruttogleichung (1) und der Anfangskonzentration berechnet.

1. Versuch.



$\vartheta = t_2 - t_1$	—	287	380	575	527	900	1485	1473	1587	1253
100 Φ	10\cdot42	9\cdot92	9\cdot28	8\cdot36	7\cdot54	6\cdot32	4\cdot69	3\cdot50	2\cdot63	1\cdot15
$10^4 u^2 k$	—	1\cdot90	1\cdot96	2\cdot04	2\cdot24	2\cdot30	2\cdot51	2\cdot64	2\cdot69	2\cdot78
ϑ berechn.	—	316	394	564	523	854	1422	1461	1581	1284

Die FOERSTERSche Konstante k steigt monoton an, ein Anzeichen dafür, daß die Chloratbildung gemäß Zeitgesetz (7) durch das entstehende Chlorion beschleunigt wird.

Das Schwergewicht der Berechnung der Reaktion nach dem Integral von (7) liegt in der *Genauigkeit*, mit der sich die *Konstanten* π_1 und π_2 aus zwei Wertepaaren der Integralgrößen M und N berechnen lassen. Sie ist eine *sehr geringe*, denn π_1 und π_2 folgen nach:

$$\pi_1 = \frac{\vartheta_2 N_1 - \vartheta_1 N_2}{M_2 N_1 - M_1 N_2} \quad \pi_2 = \frac{\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1}{M_2 N_1 - M_1 N_2} \quad (11)$$

als Quotienten von Differenzen.

Weil nur zu Beginn der Reaktion das zweite Nennerglied in (7) erhebliche Werte annimmt, sollte aus dem *Anfang* der Reaktion das π_2 , aus dem Ende des π_1 errechnet werden. Man darf aber die Intervalle nicht zu *klein* wählen, weil dann M und namentlich N kleine Differenzen werden. Für große Intervalle wird wieder $\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1$ eine kleine Differenz. Ähnliche Schwierigkeiten treten stets auf, wenn aus *einem* Integral *zwei* oder mehrere Konstante berechnet werden sollen. Wir haben die beiden Konstanten aus drei nicht zu kleinen und nicht zu großen Intervallen berechnet und ihre Werte unter Berücksichtigung der Gewichte gemittelt mit dem Ergebnis:

$$\pi_1 = 3659 \quad \pi_2 = 9436. \quad (12)$$

Um diese Konstanten und damit das Zeitgesetz (7) auf Tragfähigkeit zu prüfen, haben wir die Zeitintervalle $\vartheta = t_2 - t_1$

berechnet. Sie allein folgen explizit aus dem Integral von (7). Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung eine befriedigende.

Aus dem π_1 und π_2 folgen die Konstanten der Geschwindigkeit nach:

$$K_1 = \frac{\delta}{\pi_1 u^2} = 1.3 \cdot 10^{-7} \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{3}{2 \delta \pi_2 u^3} = 3.5 \cdot 10^9 \quad (14)$$

wenn wir für δ benutzen $5.6 \cdot 10^{-8}$.

Während in Versuch 1 die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus Φ und den Anfangskonzentrationen auf Grund der Reaktionsgleichung (1) *berechnet* wurde, wurde im folgenden Zeitversuch das Reaktionsgemisch *durchanalysiert*, indem das Bleichchlor nach zwei Methoden, die Unterchlorigsäure und das Chlorion nach je einer Methode *laufend* ermittelt wurden. Die Ausgangslösung war *arm* an Natriumchlorid.

2. Versuch.

0.1 NaClO + 0.03 HClO.

t	V_1	Φ_1	V_2	Φ_2	V_3	$\Phi + [Cl]$
0	51.51	0.1288	43.00	0.1290	54.50	0.1362
63	48.62	0.1216	40.65	0.1219	53.35	0.1334
176	43.35	0.1084	36.58	0.1097	51.76	0.1294
384	34.75	0.0869	29.19	0.0876	48.90	0.1222
585	28.15	0.0704	23.80	0.0714	46.78	0.1169
765	23.47	0.0587	20.19	0.0606	45.22	0.1130
1420	14.97	0.0374	12.40	0.0372	42.50	0.1062

Zur Analyse des *Bleichchlores* wurden einmal 20 cm^3 Probe mit Essigsäure und KJ fixiert und das ausgeschiedene Jod mit 0.1 n Thiosulfat titriert. Der Verbrauch an letzterem in cm^3 findet sich unter V_1 und das aus ihm berechnete Bleichchlor unter Φ_1 .

Das anderemal wurden 100 cm^3 Probe mit Borax versetzt, wodurch die Reaktion zum Stillstand gebracht wurde, und hierauf wurde nach PONTIUS mit 0.1 m KJ bis zur Blaufärbung titriert. Der Verbrauch an Maßlösung in cm^3 findet sich unter V_2 und unter Φ_2 die aus V_2 berechnete Konzentration an Bleichchlor.

Zur Analyse des *Gesamtchlorions* wurden 40 cm^2 Probe mit Lauge und Wasserstoffsuperoxyd fixiert, worauf der Überschuß an H_2O_2 am Wasserbad vernichtet und nach dem Erkalten und Neutralisieren mit Salpetersäure das Chlorion nach MOHA mit 0.1 n $AgNO_3$ titriert wurde. Der Verbrauch an Maßlösung findet sich unter V_3 und das aus ihm berechnete Gesamtchlorion unter $\Phi + [Cl]$.

Da es sich um die Analyse eines *reagierenden* Systems, also um die Ermittlung von *Simultankonzentrationen* handelt, mußten die drei Analysen *gleich-*

zeitig vorgenommen werden. Zu diesem Behufe wurden die drei Proben (20, 100 bzw. 40 cm^3) dem Reaktionsgemisch entnommen, worauf diese unter Heranziehung von zwei Gehilfen *gleichzeitig* fixiert wurden. Die Austitrierungen konnten hernach in aller Ruhe vorgenommen werden.

Die Konzentration an *Unterchlorigsäure* bleibt im Sinne der Bruttoreaktion *konstant*, die Analyse war daher an *keinen Zeitpunkt gebunden*. Um die Bruttoreaktion zu prüfen, wurden demnach zu Anfang, in der Mitte und gegen Ende der Reaktion Proben von je 100 cm^3 gezogen und zu letzteren unter Bewegung 25 cm^3 einer 0·5 m KJ-Lösung gegossen. Zur Titration des ausgeschiedenen Jodes wurden *jedesmal* 30·36 cm^3 0·1 n Thiosulfat benötigt, woraus die zeitliche *Konstanz* von Unterchlorigsäure hervorgeht. Aus den drei Analysen berechnet sich somit $u=0\cdot0304$ in guter Übereinstimmung mit der Kopfkonzentration $u=0\cdot03$. Selbstredend ist der Wert 0·0304 *genauer*, weshalb letzterer in Rechnung gezogen wurde.

Des weiteren zeigt unsere Tabelle weitgehende Übereinstimmung der beiden Φ . Die größere Differenz im Zeitpunkte 765 deutet auf einen Analysenfehler. Unsere Messungen sprechen für die *erhebliche Genauigkeit* der Methode von PONTIUS. Nach der ihr zugrunde liegenden Reaktionsgleichung (15) in § 2 ist sie vor allem zur Analyse *konzentrierter* Bleichlaugen geeignet.

Die folgende Tabelle zeigt die kinetische Auswertung der Messungen.

Berechnung des Zeitversuches 2.

t	v	[Cl']	[Cl'] ber.	$10^3 u^2 k$	$\pi_1 M$	$\pi_2 N$	t ber.
0	0·0385	0·0073	0·0072	—	0	0	0
63	0·0913	0·0117	0·0120	1·20	41·6	29·3	71
176	0·0786	0·0204	0·0204	1·32	125·2	56·7	182
384	0·0368	0·0349	0·0350	1·56	305·0	78·8	389
585	0·0405	0·0460	0·0458	1·68	493·8	86·8	581
765	0·0292	0·0534	(0·0534)	1·82	674·4	90·0	764
1420	0·0069	0·0689	0·0682	2·20	1475·0	92·8	1568

Das v wurde aus $u=0\cdot0304$ und dem *Mittel* von Φ_1 und Φ_2 berechnet, das [Cl'] aus letzterem und dem gemessenen Gesamtchlorion. Ist das Chlorion eines Zeitpunktes gegeben, so folgen die laufenden Mengen aus der *Stöchiometrie* der Gleichung (1) und den laufenden Werten von v . Das derart *berechnete* [Cl'] steht in der Tabelle unter [Cl'] ber. Die Berechnung wurde aus dem [Cl'] des *späten* Zeitpunktes $t=765$ vorgenommen, weil seine Analyse *genauer* ist als die des Chlorions zu *Beginn* der Reaktion. Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Chlorion ist eine ganz ausgezeichnete. Damit ist *bewiesen*, daß der Vorgang sehr genau im Sinne der Gleichung (1) statthat.

daß also im Zuge der Abreaktion des Hypochlorits nur Chlorid und Chlorat und *keine* merklichen Mengen von *Chlorit* oder *Saurstoff* gebildet werden.

Die intervallweise berechnete FOERSTERSche Konstante zeigt abermals einen deutlichen Anstieg und damit die Kommensurabilität der beiden Nennerglieder des Zeitgesetzes (7). Die Konstanten π_1 und π_2 wurden aus den Zeitintervallen 0 bis 384 und 384 bis 765 berechnet, da die Messung zur Zeit 1420 wegen der Kleinheit von v schon zu ungenau ist. Aus dem gleichen Grunde wurde auch das Chlorion zur Zeit 765 zur Berechnung von $[Cl']$ benutzt. Die berechneten Werte sind:

$$\pi_1 = 555.1 \qquad \pi_2 = 601.4$$

und aus letzteren folgen $\pi_1 M$ und $\pi_2 N$. Sie sind ein Maß für die relative Größe der Nennerglieder des Zeitgesetzes (7). Aus diesem Maß ergibt sich, daß *nur zu Anfang* der Reaktion dem Λ_2 -Glieder ein erheblicher Anteil zukommt, während gegen Ende der Reaktion das Λ_1 -Glieder weitgehend dominiert.

Die Addition von $\pi_1 M$ und $\pi_2 N$ ergibt die Reaktionszeit t . Sie stimmt mit der beobachteten genügend überein. Schließlich berechnen wir noch aus π_1 und π_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten und erhalten:

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-7} \qquad (15) \qquad K_2 = 1.6 \cdot 10^9 \qquad (16)$$

in hinreichender Übereinstimmung mit (13) und (14).

Um den Anteil des Λ_2 -Gliedes zu *erhöhen*, wurde nochmals ein Zeitversuch mit *nur* 0.01 HClO gemacht. Viel darunter kann man nicht gehen, weil ansonst die Geschwindigkeit zu gering wird. Die beiden folgenden Tabellen des 3. Zeitversuches verstehen sich von selbst.

Wegen der guten Übereinstimmung der beiden Methoden zur Analyse von Bleichchlor, wurde allein nach der Methode von BUNSEN analysiert. Zur Analyse wurden 20 cm^3 verwendet. Die Bestimmung des Gesamtchlorions erfolgte in 40 cm^3 Probe. Dagegen wurden wegen der geringeren Menge an Unterchlorigsäure zur Analyse 200 cm^3 Probe verwendet. Zu Anfang, Mitte und Ende der Reaktion betrug der Verbrauch an 0.1 n-Thiosulfat in cm^3 : 19.85, 19.79 und 19.80. Aus dem Mittelwert der drei Titrationsen folgt $\mu = 0.0099$. Die Berechnung von π_1 und π_2 erfolgte aus den Zeitintervallen 0 bis 4211 und 4211 und 10177 und ergab:

$$\pi_1 = 4384 \qquad \pi_2 = 7268.$$

3. Versuch.

0·1 NaClO + 0·01 HClO.

t	V_1	Φ	V_2	$\Phi + [\text{Cl}^-]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Cl}^-]$ ber.
0	44·13	0·1103	46·60	0·1165	0·0062	0·0064
577	41·46	0·1036	45·77	0·1144	0·0108	0·0109
1562	35·67	0·0892	43·90	0·1097	0·0205	0·0205
2939	29·09	0·0727	41·47	0·1037	0·0310	0·0315
4211	23·71	0·0593	39·77	0·0994	0·0401	0·0404
6358	16·53	0·0413	—	—	—	0·0524
7854	12·87	0·0322	36·29	0·0907	0·0585	0·0585)
10177	9·15	0·0229	35·02	0·0875	0·0646	0·0647
11517	7·75	0·0194	34·70	0·0867	0·0673	0·0670

Berechnung des Zeitversuches 3.

t	v	$10^4 u^2 k$	$\pi_1 M$	$\pi_2 N$	t ber.
0	0·1004	—	0	0	0
477	0·0937	1·45	303	374	677
1562	0·0793	1·54	1035	775	1810
2939	0·0628	1·69	2056	1000	3056
4211	0·0494	1·89	3110	1103	4213
6358	0·0314	2·11	5096	1179	6275
7854	0·0223	2·29	6596	1201	7797
10177	0·0130	2·32	8962	1214	10176
11517	0·0095	2·34	10339	1216	11555

In der Tat ist nunmehr der auf das Λ_2 -Glied entfallende Anteil zu Beginn der Reaktion sehr erheblich, die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem berechneten t ist jedoch zu Anfang des Versuches wenig befriedigend. Es liegt das daran, daß sich das π_2 nur *sehr wenig genau* berechnet. Für die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt unser Zeitversuch:

$$K_1 = 1·3 \cdot 10^{-7} \quad (17) \quad K_2 = 3·8 \cdot 10^9. \quad (18)$$

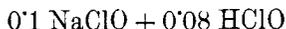
Legen wir hinsichtlich des K_2 den Versuchen mit 0·01 HClO das größere Gewicht zu, so können wir als *Generalmittel* hin-

$$K_1 = 1·3 \cdot 10^{-7} \quad (19)$$

$$K_2 = 3·5 \cdot 10^9. \quad (20)$$

Diese Konstanten weichen nur wenig von jenen ab, die seinerzeit aus früheren, weniger genauen Messungen provisorisch ermittelt wurden ($K_1 = 0.9 \cdot 10^{-7}$ und $K_2 = 5.9 \cdot 10^9$).

Als wir einen Zeitversuch mit dem Kopf:



anstellten, ergab sich für die FOERSTERsche Konstante im wesentlichen Gangfreiheit. Bei derartig hohen Konzentrationen von Unterchlorigsäure ist also gleich ab Beginn das zweite Nennerglied in (7) gegenüber dem ersten verschwindend klein, so daß das Zeitgesetz (7) in Ansehung des unvermeidlichen Chloridgehaltes der Bleichlaugen schon zu Anfang zu dem Zeitgesetz (9) degeneriert. Aus solchen Zeitversuchen läßt sich das K_2 nicht mehr ermitteln, dafür das K_1 sehr genau.

Aus dem Zeitgesetz (9) und den Gleichgewichtskonstanten δ und σ fließen auch die Zeitgesetze der Bildung von Chlorat aus Unterchlorigsäure bzw. Chlor. Je nachdem, ob das Bleichchlor in der einen oder in der anderen Form als vorliegend angenommen wird, erhält man:

$$\frac{-d[\text{HClO}]}{dt} = K_1 \frac{[\text{HClO}]^3}{[\text{H}^+]} \quad (21)$$

beziehungsweise:

$$\frac{-d[\text{Cl}_2]}{dt} = K_1 \sigma^3 \frac{[\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^+]^3 [\text{Cl}^-]^3}. \quad (22)$$

Weil im Zuge dieser Reaktionen Wasserstoffion gebildet und damit die betreffende Lösung alsbald *stark sauer* wird, erreicht die — überdies sehr langsame — Chloratbildung alsbald ein *Ende*. Der Umsatz wird jedoch *meßbar*, sowie die Reaktion der Lösung „neutral“ gehalten wird.

Lösungen aus Unterchlorigsäure und Chlor. Sehen wir von der Anwendung von Wasserstoffionpuffern im gebräuchlichen Sinne ab, so können wir neutrale Lösungen von HClO und Cl_2 , in denen Chloratbildung statthat, einmal in der Weise gewinnen, daß wir Lösungen von Unterchlorigsäure mit einem *neutralen Chlorid* versetzen. Weil im Zuge der Chloratbildung aus Unterchlorigsäure *Salzsäure* entsteht und letztere sich mit dem vorhandenen Chlorion sofort unter Bildung von *Chlor* ins Gleichgewicht setzt, läßt sich der Gesamtvorgang durch die Reaktionsgleichung:



darstellen.

Der langsame Verlauf dieser Reaktion wurde vor langer Zeit beobachtet und zuerst von A. W. WILLIAMSON²⁸ näher studiert. In der Tat geht hier in ungefähr neutralem Medium die Bildung von Chlorat aus einer Lösung, die Unterchlorigsäure und Chlor enthält, vor sich.

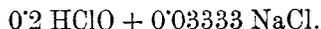
Man kann aber auch zu einer Lösung aus HClO und NaCl auf die Weise gelangen, daß man zunächst von einer Lösung aus HClO und NaClO ausgeht. Im *ersten, raschen* Reaktionsakte verläuft alsdann:



worauf in einem *zweiten, langsamen* Reaktionsakte die im ersten Akte *verbliebene* Unterchlorigsäure mit dem im ersten Akte *gebildeten* Natriumchlorid nach der Reaktion von WILLIAMSON reagiert.

Diesen Weg haben wir betreten. Zu der analysierten Standardlösung aus NaClO, NaOH und NaCl wurde Natriumchlorid und von einer titrierten Schwefelsäure soviel hinzugefügt, daß *nahezu alles* Hypochlorit zu Unterchlorigsäure umgesetzt wurde. Das zugefügte Natriumchlorid wurde derart bemessen, daß nach Ablauf des ersten Reaktionsaktes HClO und NaCl *äquivalent* im Sinne der Reaktionsgleichung von WILLIAMSON waren.

Da die Reaktion von WILLIAMSON sehr langsam verläuft, wurde sie zunächst bei 45° und hernach auch bei 25° gemessen. In beiden Messungen war die Zusammensetzung *nach* Ablauf des ersten, sehr raschen Reaktionsaktes:



Gemessen wurde das Bleichchlor Φ , das sich aus dem Verbrauch V an 0.1 n-Thiosulfat nach dem Fixieren mit KJ und Essigsäure berechnet.

Versuch bei 45°.

$t_2 - t_1$	—	125	366	974	1451	2858	3476	3870
V	40.42	39.42	38.21	36.62	35.18	33.00	31.82	30.71
100 Φ	20.21	19.71	19.10	18.31	17.59	16.51	15.91	15.35

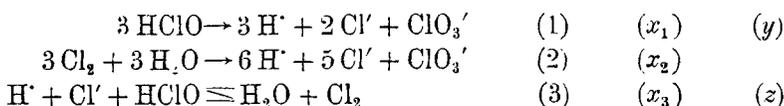
Versuch bei 25°.

$t_2 - t_1$	—	125	366	974	1483	2802	3475	3715
V	40.42	40.03	39.64	38.76	38.33	37.53	36.83	36.52
100 Φ	20.21	20.02	19.82	19.38	19.16	18.76	18.42	18.26

²⁸ Ältere Literatur bei A. SKRABAL, Mh. Chem. 28 (1907) 319.

Wegen der höheren Temperatur, langen Reaktionsdauer und der Flüchtigkeit von HClO und namentlich des Chlors, wurden Proben von 10 cm^3 des Reaktionsgemisches in dünnwandige Röhrchen gebracht und letztere derart zugeschmolzen, daß in den Röhrchen nur ein geringer Gasraum verblieb. Die Röhrchen wurden an der Einschmelzungsstelle ausgezogen und hakenförmig abgebogen. Zur *Fixierung* wurden die Röhrchen mit den Haken nach unten in ein dickwandiges Glasrohr gleiten gelassen, in dem sich Essigsäure und Jodkalium befand, worauf zur *Fixierzeit* mit Hilfe eines Glasstabes, der an seinem unteren Ende trichterförmig erweitert war, die Haken der Proberöhrchen zerdrückt wurden. Derart konnte die *vollständige* Absorption des Chlors durch die Jodkaliumlösung erreicht werden.

In dem reagierenden System finden folgende Bruttoreaktionen statt:



Weil zwischen den *drei* Reaktionen die Beziehung:

$$(1) = (2) + 3(3) \quad (4)$$

besteht, sind von ihnen nur $3 - 1 = 2$ *unabhängig*. Da in *beliebigen* zwei dieser drei Gleichungen *alle* Reaktanten aufscheinen, bleibt es sich gleich, *welche* zwei der drei Reaktionen wir als die *unabhängigen* Reaktionen hinstellen. Wir wählen (1) und (3) als die *unabhängigen* Reaktionen. Zwischen ihren Umsatzvariablen y und z oder den Systemvariablen, den Umsatzvariablen x_1 bis x_3 der Einzelreaktionen, sowie den laufenden Konzentrationen der Reaktanten, bestehen alsdann die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} u &= [\text{HClO}] = a - 3x_1 - x_3 = a - 3y - z \\ w &= [\text{Cl}_2] = -3x_2 + x_3 = z \\ s &= [\text{Cl}'] = b + 2x_1 + 5x_2 - x_3 = b + 2y - z \\ h &= [\text{H}'] = 3x_1 + 6x_2 - x_3 = 3y - z \\ [\text{ClO}_3'] &= x_1 + x_2 = y \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

woraus sofort:

$$y = x_1 + x_2 \quad z = -3x_2 + x_3 \quad (6)$$

hervorgeht. Ferner ist für das Bleichchlor:

$$\Phi = u + w = a - 3x_1 - 3x_2 = a - 3y. \quad (7)$$

In Ansehung der als *unabhängig* gewählten Gleichungen (1) und (3) wird das Bleichchlor *allein* durch den Umsatz nach (1) bestimmt, denn ein Umsatz nach (3) ändert *nichts* an dem Gehalt an Bleichchlor, indem für jedes Mol HClO , das nach (3) verschwindet, ein Mol Cl_2 entsteht.

Um die jeweilige Zusammensetzung unseres Systems zu erfahren, müßten, wenn die *Geschwindigkeiten* unserer Reaktionen *kommensurabel* wären, entsprechend der Zahl der unabhängigen Reaktionen, *zwei* von einander *unabhängige* Reaktanten (zum Beispiel HClO und Cl₂, oder HClO und Cl', oder HClO und ClO₃') analysiert werden. Aus diesen Analysen folgen *y* und *z* und damit nach (5) alle anderen Konzentrationen. Dagegen sind die Reaktanten Cl₂ und H₂O von einander *nicht* unabhängig, denn:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c - 3x_2 + x_3 = c + z,$$

so daß aus der Analyse des gebildeten Wassers und Chlor nur *eine* der Systemvariablen, und zwar das *z* folgt. Dasselbe gilt für die Reaktanten *Chlorat* und *Bleichchlor*, aus deren Mengen nach (5) und (7) sich *nur* das *y* ergibt.

Tatsächlich liegen im Experimente die *relativen* Geschwindigkeiten unserer drei Reaktionen aber derart, daß während des meßbaren Vorganges der Chloratbildung nach (1) und (2) die rasche Reaktion (3) im *laufenden Gleichgewichte* ist. Alsdann ist $hsu = \sigma w$ oder

$$(3y - z)(b + 2y - z)(a - 3y - z) = \sigma z \quad (8)$$

stets *erfüllt*, und diese *Gleichung* tritt an die Stelle der Analyse *eines* der Reaktanten.

Nehmen wir etwa an, daß der analysierte Reaktant das *Bleichchlor* Φ sei, so folgt das *y* nach:

$$y = \frac{1}{3}(a - \Phi) \quad (9)$$

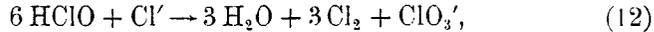
und durch Einsetzung dieses *y* in (8) das *z* aus der *kubischen* Gleichung:

$$z^3 - [a + b + \frac{2}{3}(a - \Phi)]z^2 + \{[b + \frac{5}{3}(a - \Phi)]\Phi + \sigma\}z - [b + \frac{2}{3}(a - \Phi)](a - \Phi)\Phi = 0. \quad (10)$$

Das Problem der Kinetik der drei Simultanreaktionen ist also reichlich schwierig. Eine *wesentliche Vereinfachung* tritt erst dann in Erscheinung, wenn das Wasserstoffion ein „*Instabiles*“ ist. Alsdann ist $[\text{H}'] = 3y - z$ eine *kleine Differenz* und somit $z = 3y$. Setzen wir das in (5) ein, so wird:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{HClO}] = a - 6y \\ [\text{Cl}'] = b - y \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} [\text{Cl}_2] = 3y \\ [\text{ClO}_3'] = y \end{array} \right\} \quad (11)$$

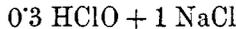
Weil nunmehr die laufenden Konzentrationen sich durch eine *einzig*e Umsatzvariable darstellen lassen, so kann auch nur eine *einzig*e *Bruttoreaktion* vorliegen. Es ist dies die Reaktion von WILLIAMSON:



die aus den Reaktionen (1) und (3) nach:

$$(12) = (1) + 3(3) \quad (13)$$

hervorgeht. Die Instabilität von H' ist vornächst erfüllt, wenn seine Konzentration *klein* ist gegenüber den Konzentrationen der *Stabilen* HClO , Cl' und Cl_2 . Das wäre z. B. bei folgendem Zeitversuch mit dem Kopf:



denkbar. Die Durchrechnung der Reaktion lehrt, daß zwar erst gegen *Ende* derselben das H' *stabil* wird, daß aber zu *Beginn* die Dissoziation der Unterchlorigsäure *nicht* vernachlässigbar ist, so daß die WILLIAMSONSCHE Reaktion als alleinige *Bruttoreaktion* im Experimente *schwer zu realisieren* ist.

Es bleibt somit nichts anderes übrig, als die Kinetik der Chloratbildung aus HClO und Cl_2 aus den *Simultanreaktionen* (1) bis (3) wenigstens *annähernd* zu erschließen.

Bruttomäßig verlaufen die Reaktionen (1) und (2) der Chloratbildung als *Nebenwirkungen* mit dem *Gesamtumsatz*²⁹ $y = x_1 + x_2$. Da sich die Konstante K_1 der Formeln (21) und (22) des vorhergehenden Abschnittes auf die zeitliche Veränderlichkeit des *Bleichchlors* und nicht auf die des Gesamtumsatzes oder des *Chlorats* bezieht, und da ferner:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = 3 \frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = 3 \frac{dy}{dt}, \quad (14)$$

lauten nunmehr diese beiden Formeln:

$$\frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = K \frac{[\text{HClO}]^3}{[\text{H}']} \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = K_1 \sigma^3 \frac{[\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}]^4 [\text{Cl}']^3} \quad (16)$$

wobei zwischen den Konstanten K und K_1 die *stöchiometrische* Beziehung besteht:

$$3K = K_1. \quad (17)$$

²⁹ Vgl. A. SKRABAL, Oesterr. Chem.-Ztg. 41 (1938) 32.

Es frägt sich daher, ob auch *kinetisch* die Reaktionen (1) und (2) Nebenwirkungen sind oder nicht, d. h. ob die Chloratbildung nach:

$$\frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = K \frac{[\text{HClO}]^3}{[\text{H}^*]} + K\sigma^3 \frac{[\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^*]^4[\text{Cl}]^3} \quad (18)$$

oder nach:

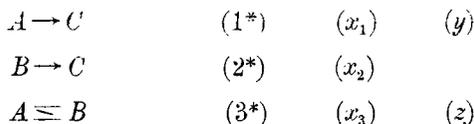
$$\frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = K \frac{[\text{HClO}]^3}{[\text{H}^*]} = K\sigma^3 \frac{[\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^*]^4[\text{Cl}]^3} \quad (19)$$

erfolgt.

Die Antwort auf diese Frage gibt der „*Reaktionsmechanismus*“ oder — wie wir mit A. MITTASCH³⁰ lieber sagen wollen — der „*Chemismus*“ der Chloratbildung. Schon aus der Form der Zeitgesetze (15) und (16) geht hervor, daß die Reaktion (1) und (2) *keine* Urreaktionen sein können, sondern *Zwischenstoffreaktionen* sind.

An *einfachen Modellreaktionen* sei der Fall klargelegt, wobei die Gleichungen der letzteren denen unseres Systems korrespondieren sollen. Sie sollen daher auch dieselben Nummern erhalten, doch mögen die Gleichungen des *Modells* durch ein Sternchen * gekennzeichnet sein.

Das *Modellsystem* laute:



und da:

$$(1^*) = (2^*) + (3^*), \quad (4^*)$$

sind von den drei Reaktionen nur zwei unabhängig. Die laufenden Konzentrationen der drei Reaktanten sind somit:

$$\left. \begin{array}{l} A = a - x_1 - x_3 = a - y - z \\ B = b - x_2 + x_3 = b + z \\ C = x_1 + x_2 = y \end{array} \right\} \quad (5^*)$$

so daß gilt:

$$y = x_1 + x_2 \quad z = -x_2 + x_3. \quad (6^*)$$

Aus dem *laufenden* Gleichgewicht (3^{*}) ergibt sich:

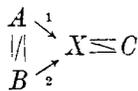
$$(a - y - z) = \sigma(b + z), \quad (8^*)$$

³⁰ A. MITTASCH, Katalyse und Determinismus (Berlin 1938) S. 19.

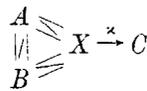
wo σ wieder die Gleichgewichtskonstante von (3*) ist. Berechnen wir aus dieser *linearen* Gleichung das z , so folgen die laufenden Konzentrationen als Funktionen von y *allein* nach:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{\sigma}{1+\sigma} [(a+b)-y] \\ B &= \frac{1}{1+\sigma} [(a+b)-y] \\ C &= y \end{aligned} \right\}$$

Verläuft nun die Bildung von C aus A und B *nicht* direkt, sondern über X der Konzentration x als *Instabiles*, so sind *zwei Grenzfälle* zu unterscheiden:



Schema I



Schema II

wo das Zeichen \rightleftharpoons laufende Gleichgewichte und die Pfeile \rightarrow die zeitbestimmenden Reaktionen andeuten.

Trifft Schema I zu, so gilt:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A + k_2 B$$

oder nach Einführung von y als Umsatzvariable:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\sigma k_1 + k_2}{1+\sigma} [(a+b)-y].$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung (18). Die Reaktionen (1) und (2) sind nicht nur hinsichtlich des *Umsatzes*, sondern auch im *kinetischen* Sinne *Nebenwirkungen* mit den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 .

Ist hingegen das Schema II zutreffend, so liegt nur *ein* zeitbestimmender Vorgang mit der Geschwindigkeitskonstanten x vor, und demgemäß gilt:

$$\frac{dC}{dt} = x x = x G_1 A = x G_2 B,$$

wo G_1 bzw. G_2 die Gleichgewichtskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte $A \rightleftharpoons X$ bzw. $B \rightleftharpoons X$ sind, und nach Einführung der Umsatzvariablen:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{x G_1 \sigma}{1+\sigma} [(a+b)-y] = \frac{x G_2}{1+\sigma} [(a+b)-y],$$

wo $G_2 = \sigma G_1$ ist. Diese Gleichungen entsprechen den beiden Gleichungen in (19). *Bruttomäßig* oder im Sinne der Stöchiometrie

liegen zwar Nebenwirkungen vor, *kinetisch* besteht jedoch nur ein *einzig*er Vorgang, dessen Geschwindigkeit sich nach zwei Zeitgesetzen *identisch* berechnen läßt.

In *beiden* Schemata liegt ein „*Reaktionszyklus*“ vor, der nach Schema II im *vollkommenen*, nach Schema I nur in Bezug auf die Teilreaktion $A \rightleftharpoons B$ im *Gleichgewichte* ist.

Nach unserem Wissen über den Chemismus der Chloratbildung gilt das Schema II, und daher läßt sich die Geschwindigkeit nach einem *oder* dem anderen Zeitgesetze in (19) *identisch* berechnen. Weil sich die laufenden Konzentrationen, vor allem das $[H^*]$, als kleine Differenzen, nur *ungenau* berechnen. benutzen wir zur Berechnung das Zeitgesetz:

$$\frac{d[ClO_3^*]}{dt} = K \frac{[HClO]^2}{[H^*]} \quad (20)$$

in welchem das $[H^*]$ nur in der *ersten* Potenz aufscheint, während in dem anderen alle Fehler mit hohen Potenzen in die Rechnung eingehen würden.

Genauer als die *Berechnung* der Konzentrationen aus dem Φ und dem Gleichgewichte (3) wäre ihre *experimentelle* Ermittlung aus *zwei unabhängigen* Simultankonzentrationen. Man könnte daher einen Augenblick daran denken, Cl_2 und $HClO$ und damit y und z nach der Methode von KLIMENKO zu bestimmen. Wie in § 1 dargetan wurde, werden jedoch nach dieser Methode *nicht* die *wirklichen* Konzentrationen, auf die es ankommt, sondern die *analytischen* bestimmt. Die Ursache ist der *rasche* Verlauf der Reaktion (3). Er bedingt es, daß jenes Chlor bestimmt wird, das nach „*vollkommenen*“ Ablauf der Reaktion- (3) *entsteht* und jene Unterchlorigsäure, die dann noch *hinterbleibt*. Der »*vollkommene*« Ablauf führt zu den Mengen von Cl_2 und $HClO$, die einem „*instabilen*“ H^* entsprechen würden. Diese zu bestimmen wäre aber auch *überflüssig*, weil sie sich ohneweiters aus den Anfangsmengen und dem Φ unter der Annahme berechnen ließen, daß die Reaktion (12) von WILLIAMSON „*Bruttoreaktion*“ ist, in deren Gleichung das H^* als *Instabiles nicht* aufscheint. Wie aber gezeigt wurde, ist $[H^*]$ *kein* Instabiles. Auch KLIMENKO bestimmt jene Mengen Cl_2 und $HClO$, die er „*mischt*“, und nicht jene, die nach Einstellung des Gleichgewichtes (3) „*da sind*“.

Dagegen ließen sich y und z aus Φ und $[H^*]$ ermitteln, wenn man letzteres elektromotorisch — etwa mit Hilfe der Glaselektrode — laufend messen würde. *Nicht* ermitteln lassen sie sich aus Φ und dem *Gesamtchlorion*, denn aus letzterem folgt wie aus dem Φ gemäß:

$$\{Cl^*\} = [HClO] + 2[Cl_2] + [Cl^*] = a + b - y$$

nur das y . Aber auch im Besitze der *laufenden* Werte von y und z bleiben noch die Schwierigkeiten bestehen, die aus der Integration der Gleichung:

$$\frac{dy}{dt} = K \frac{(a-3y-3)^3}{3y-z} \quad (21)$$

fließen und darin gipfeln, daß für die *Zwecke der Integration* notwendig das z als Funktion von y aus einer Gleichung dritten Grades einzuführen ist.

Wir haben es daher vorgezogen, die Konstante K aus der *Differenzengleichung* an Stelle der Differentialgleichung für den 25^o-Versuch, für welchen σ bekannt ist, *angenähert* zu berechnen. *Dieser Art* der Berechnung käme die gesonderte Ermittlung von $[H^*]$ allerdings zugute.

Aus dem Zeitversuch wurden für die Berechnung *drei größere Intervalle* der Messungen herausgenommen.

Berechnung des 25^o-Versuches.

1	2	3	4	5	6
$t_2 - t_1$	Φ	R	Φ	$[ClO_2] = y$	$[Cl_2] = z$
—	0'2002	—	—	—	—
1340	0'1938	$15'90 \cdot 10^{-7}$	0'1970	0'0010	0'0028
4285	0'1876	$4'83 \cdot 10^{-7}$	0'1907	0'0031	0'0087
7190	0'1826	$2'32 \cdot 10^{-7}$	0'1851	0'050	0'0142

1	7	8	9	10	11
$t_2 - t_1$	$[HClO] =$ $= a - 3y - z$	$[Cl] =$ $= b + 2y - z$	$[H^*]$ ber.	$[H^*] = 3y - z$	$10^8 K$
—	—	—	—	—	—
1340	0'1942	0'0325	0'00020	0'0002	4'33
4285	0'1820	0'0309	0'00087	0'0006	4'80
7190	0'1708	0'0291	0'00128	0'0008	3'73

In der Spalte 3 findet sich die aus den aufeinanderfolgenden Intervallen von Φ und t nach:

$$R = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} = \frac{(\Phi_1 - \Phi_2)}{3(t_2 - t_1)} \quad (22)$$

berechnete Geschwindigkeit, in Spalte 4 das diesen Intervallen zugehörige arithmetisch *gemittelte* Φ . Aus letzterem wurden die *Simultankonzentrationen* berechnet, zunächst das y (Spalte 5), wobei $a = 0'2$ gesetzt wurde. Aus dem Φ berechnet sich das z nach der

kubischen Gleichung (10), weil aber die Unterchlorigsäurekonzentration relativ groß ist, darf man sie *konstant* und gleich a setzen. Alsdann wird aus der kubischen Gleichung eine quadratische mit der Wurzel:

$$z = \frac{1}{2} \left[b + 5y + \frac{\sigma}{a} \right] \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left[b + 5y + \frac{\sigma}{a} \right]^2 - 3y(b + 2y)} \quad (23)$$

wo im *Mittel* $a = 0.19$ und $b = 0.03333$ ist. Von den beiden Wurzeln gilt die mit dem *Negativzeichen*, denn für $y = 0$ muß auch $z = 0$ werden.

Nach dieser Gleichung wurden die *beiden ersten* Werte von z in Spalte 6 berechnet. Für den *letzten* Wert berechnet sich $z = 0.0214$ und aus diesem nach $h = 3y - z$ ein *negatives* h , was natürlich nicht möglich und darauf zurückzuführen ist, daß sich aus größeren Werten von y und z das h als *kleine* Differenz ergibt. Alsdann ist aber auch z klein gegenüber $b + 2y$, und die kubische Gleichung (8) degeneriert zur *linearen*:

$$(3y - z)(b + 2y)a = \sigma z, \quad (24)$$

woraus $z = 0.0142$ und $h = 0.0008$ folgt.

Aus dem y und dem z ergeben sich alle weiteren *mittleren* Konzentrationen. Zur Probe wurde aus ihnen in Spalte 9 das $[H^*]$ berechnet. Es stimmt mit dem $[H^*] = 3y - z$ in ganz roher Annäherung überein. Aus dem $[HClO]$ nach 7 und dem $[H^*]$ nach 10 wurde in (11) das K nach:

$$K = \frac{R[H^*]}{[HClO]^2} \quad (25)$$

berechnet. Der Mittelwert $K = 4.3 \cdot 10^{-8}$ ergibt nach (17):

$$K_1 = 3K = 1.3 \cdot 10^{-7} \quad (26)$$

das K_1 identisch mit dem K_1 , das aus den Messungen der Kinetik der Lösungen von Hypochlorit und Unterchlorigsäure erschlossen wurde. *Dieser* Grad der Übereinstimmung ist natürlich ein *zufälliger*. Wesentlich ist allein die *größenordnungsmäßige* Übereinstimmung. Sie ist *vorhanden*, obwohl die Acidität, von der die Kinetik der Bleichlaugenreaktion wesentlich abhängig ist, in den Lösungen von $HClO$ und $NaClO$ einerseits und denen von $HClO$ und Cl_2 andererseits bei unseren Messungen über den weiten Bereich $h = 5.6 \cdot 10^{-9}$ bis $h = 8 \cdot 10^{-4}$, also über *fünf* Zehnerpotenzen, variiert.

Die Ungenauigkeit der Berechnung unseres 25^o-Versuches wurzelt in der kleinen Differenz $h = 3y - z$. Mit Hilfe der

linearen Näherungsgleichung (8) läßt sich diese kleine Differenz ganz umgehen, wenn man z nach:

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{3(b+2y)y}{\beta+2y} \\ \beta &= b + \frac{\sigma}{a} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

und hieraus das h nach:

$$h = \frac{3\sigma y}{a(\beta+2y)} \quad (28)$$

berechnet. Die intervallweise Berechnung unseres Versuches ergibt alsdann:

$10^7 R$	15'90	4'83	2'32
$[HClO]$	0'195	0'182	0'171
$10^4 h$	1'79	5'01	7'40
$10^8 K$	3'84	4'01	3'44

und für K im Mittel $3'76 \cdot 10^{-8}$, woraus abermals folgt:

$$K_1 = 1'13 \cdot 10^{-7}. \quad (29)$$

Für eine genaue Berechnung wäre die Berücksichtigung der Dissoziation $HClO \rightleftharpoons H' + ClO'$ unabweislich. Sie würde aber an der Größenordnung des berechneten K_1 nichts ändern.

Halten wir an den weiter oben gewonnenen Konstanten:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= 1'3 \cdot 10^{-7} \\ K_2 &= 3'5 \cdot 10^9 \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

fest, so folgt für die Kinetik der Chlorbleichlaugen in dem Wasserstoffionbereich, in welchem die Geschwindigkeit der Chloratbildung eine erhebliche ist und das Bleichchlor als *Unterchlorigsäure* vorliegt, das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[HClO]}{dt} = \frac{[H'] [Cl'] [HClO]^2}{\Lambda_1 [H']^2 [Cl'] + \Lambda_2 [HClO]} \quad (31)$$

mit den Konstantenwerten:

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_1 &= 7'7 \cdot 10^6 \\ \Lambda_2 &= 2'9 \cdot 10^{-10} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Aus diesem Zeitgesetze und den Gleichgewichtskonstanten von $HClO \rightleftharpoons H' + ClO'$, $H' + Cl' + HClO \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$ und $Cl_2 + Cl' \rightleftharpoons Cl_3'$ ergeben sich alle weiteren Zeitgesetze. Letztere nehmen nur dann einfache Formen an, wenn sich die Chloratbildung durch eine einzige Bruttoreaktion und damit der Reaktions-

fortschritt durch eine *einzig*e Umsatzvariable beschreiben läßt. In allen anderen Fällen ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Chloratbildung derart verwickelt, daß er für die *experimentelle* Überprüfung ungeeignet ist.

Aber selbst im Falle einer *einzig*en Bruttoreaktion sind das Zeitgesetz (31) und die aus ihm sich ergebenden anderen Zeitgesetze mit *zwei* Geschwindigkeitskoeffizienten schwer zu überprüfen, weil bei Berechnung des Integrals *kleine* Differenzen aufscheinen. *Genau*e Werte für die Koeffizienten liefern ausschließlich die *Grenzzeitgesetze*:

$$\frac{-d[\text{HClO}]}{dt} = K_1 \frac{[\text{HClO}]^3}{[\text{H}^+]} \quad (33)$$

beziehungsweise:

$$\frac{-d[\text{HClO}]}{dt} = K_2 [\text{H}^+][\text{Cl}'] [\text{HClO}]^2 \quad (34)$$

die aus (31) durch Entartung hervorgehen.

In diesen Grenzfällen liegt nicht nur eine *einzig*e Bruttoreaktion, sondern darüber hinaus auch nur eine *einzig*e zeitbestimmende Teilreaktion und damit ein *einzig*er Geschwindigkeitskoeffizient vor.

Im Falle der *Brom-* und *Jodbleichlaugen* lassen sich *beide* Grenzzeitgesetze wenigstens angenähert realisieren, im Falle der *Chlorbleichlaugen* nur das Grenzzeitgesetz (33), auf das Bestehen des Grenzzeitgesetzes (34) wurde allein aus *Analogiegründen* geschlossen. Bei der übergroßen Zahl an Teilreaktionen des *Chemismus* wäre es aber immerhin möglich, daß eine *andere* Teilreaktion als die angenommene zeitbestimmend ist, so daß das Grenzzeitgesetz auch von *anderer Form* sein könnte. Nach dem Ausfall unserer Messungen ist jedoch dargetan, daß sich die Chloratbildung in Chlorbleichlaugen über einen weiten Bereich nach (31) *quantitativ* hinreichend genau beschreiben läßt.

Mit vorliegender Arbeit sind meine im Jahre 1907 aufgenommenen Untersuchungen ³¹⁾ über die Kinetik der Halogenatbildung in Halogenbleichlaugen und die der inversen Reaktionen zu einem gewissen Abschluß gelangt. Die hieher gehörigen Reaktionen sind allbekannt, technisch wichtig, und ihre Beobachtung reicht eben soweit zurück wie die Geschichte der

³¹⁾ A. SKRABAL, Mh. Chem. 28 (1907) 319.

Entdeckung und Aufklärung der Natur der Halogene. Die Untersuchungen über die *Kinetik* dieser Reaktionen setzen um die Jahrhundertwende 1900 ein. Die Zeitgesetze, die für die Chlorreaktion einerseits, die Jodreaktion andererseits aufgezeigt werden konnten, waren von ganz *anderer Form*, so daß es schien, als ob in *kinetischer* Hinsicht zwischen diesen analogen Reaktionen *grundsätzliche* Unterschiede beständen. Dem hingegen schloß ich lediglich auf *graduelle* Unterschiede und auf das Bestehen eines *allgemeinen Chemismus*³² für alle drei Halogenreaktionen und daher auch auf ein *allgemeines Zeitgesetz*. Ich beobachtete das damals so gut wie unbekanntes Phänomen des „*Zeitgesetzwechsels*“. Zur Erklärung dieses Phänomens war es erforderlich, auf dem Boden der klassischen chemischen Kinetik nach einer allgemeinen „*Theorie der Simultanreaktionen*“, an welchen Reaktionen neben den stabilen Reaktanten auch instabile Zwischenzustände teilhaben, zu suchen. Erst nachdem eine solche Theorie gefunden war, war das Problem der Kinetik der Bleichlaugen für die Lösung reif geworden. Die Lösung wirft — wie hier gezeigt werden konnte — ihr Licht auch auf die Methoden der *Analyse der Bleichlaugen*.

Die in vorliegender Arbeit ausgeführten Analysen und kinetischen Messungen erstrecken sich auf einen längeren Zeitraum, sie wurden von Herrn Dr. K. NITSCHKE in Angriff genommen und von Fr. Dr. G. TOMSCHITZ zum Abschluß gebracht. Unsere Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* wesentlich gefördert, wofür wir dieser Gemeinschaft zu großem Dank verpflichtet sind.

³² A. SKRABAL; Z. Elektrochem. 40 (1934) 232.