

Zur Kenntnis der Halogenatreduktion

Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure

Von

Hans Kubina

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1922)

Die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; das Ziel, welches sich die betreffenden Forscher setzten, war verschieden. Ältere Autoren richteten ihr Augenmerk mehr auf die qualitative Seite der Reaktionsprodukte, wieder andere untersuchten den quantitativen Verlauf gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln und erst in späterer Zeit wurde der Frage nach der Art und Weise des Abbaues der Halogenate, dem möglichen Auftreten von Zwischenprodukten und Isolierung der letzteren eine größere Bedeutung zuerkannt. Speziell waren es kinetische Untersuchungen, welche über den Mechanismus dieser Oxydationreduktionsvorgänge Aufklärung brachten, indem von Autoren (Luther, Mc. Dougall, Bray u. a.) nachgewiesen werden konnte, daß bei der Halogenatreduktion Anzeichen eines stufenweisen Abbaues vorhanden seien.

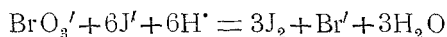
Gewisse Anomalien im Reduktionsschema der Halogensauerstoffsäuren — einerseits direkte Oxydation des Reduktionspartners, anderseits wiederum das Auftreten von Koppelungen im Reaktionsverlauf — legten die Frage nach einem eventuell spezifischen Einfluß des Reduktionsmittels auf die Reihe der Halogenate nahe und ließen kinetische Untersuchungen aussichtsreich erscheinen.

I.

Kinetische Messungen über die Reduktion Chlor-, Brom- und Jodsäure durch ein und dasselbe reduzierende Agens, sind eigent-

lich verhältnismäßig wenig vorhanden; am naheliegendsten war — weil analytisch verwertet — und daher auch zuerst durchgeführt, die Erforschung des Reduktionsschemas der genannten drei Säuren gegenüber Jodjon.

Als einer der ersten hat sich O. Burchard¹ dieser Aufgabe unterzogen; er unternahm es aber nicht, etwaige Teilvorgänge festzulegen, sondern er beschränkte sich im allgemeinen darauf, durch Variation der einzelnen Komponenten, deren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges zu beobachten. In der Folge sind dann Forscher neuerlich und mit Erfolg an diese Arbeit herangetreten; die Reaktion zwischen Bromat- und Jodjon, welche nach der Bruttogleichung:



verläuft, wurde von A. A. Noyes² kinetisch untersucht und für die Geschwindigkeit des Vorganges die Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = K.(\text{BrO}_3').(\text{J}').(\text{H}\cdot)^2$$

Für den Mechanismus dieser Reaktion gibt Noyes den langsam verlaufenden primären Vorgang an: $\text{BrO}_3' + \text{J}' = \text{BrO}_2' + \text{JO}'$; den gefundenen Daten entspricht die Zwischenreaktion: $\text{BrO}_3' + \text{J}' + 2\text{H}^* = \text{HBrO}_2 + \text{HJO}$.

Nach Messungen von Bray³, betreffend die Chloratreduktion durch Jodjon, ist die Geschwindigkeitsgleichung dieses Vorganges jener der Bromsäurereduktion vollständig analog; als primärer Vorgang ist anzunehmen: $\text{ClO}_3' + \text{J}' + 2\text{H}^* = \text{HClO}_2 + \text{HJO}$.

Einen etwas abweichenden Verlauf zeigt die Jodsäurereduktion durch Jodjon, für welche Dushmann⁴ die kinetische Gleichung aufstellt: $\frac{dx}{dt} = K(\text{JO}_3').(\text{J}')^2.(\text{H}\cdot)^2$ und die Bildung der Hypojoditstufe annimmt.⁵

Für die ebenfalls kinetisch untersuchten Reaktionen: Chlorat = — Chorjon⁶ und Bromat = — Bromion⁷ bleibt die erwähnte Geschwindigkeitsgleichung in Geltung: $\frac{dx}{dt} = K.(\text{XO}_3').(\text{X}').(\text{H}\cdot)^2$.

¹ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 2 (1888).

² Ebenda, Bd. 18 (1895), Bd. 19 (1896),

³ Journ. phys. Chem. 7 (1903).

⁴ Ebenda, 8 (1904).

⁵ Vgl. hierzu Skrabal, Monatsh., Bd. 32 (1911).

⁶ Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48 (1906).

⁷ Judson u. Walker, Journ. Chem. Soc. (1898).

Hierzu ist zu bemerken, daß diese Differenzialgleichung für die Chloratgleichung durch Chlorjon nur im idealen Grenzfalle verdünnter Chlorjonlösung genau gilt; für konzentrierte Chloridlösungen fanden Luther und Dougall¹ einen Reaktionsverlauf 8. Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{ClO}_3)^2 \cdot (\text{Cl}')^4 \cdot (\text{H}')^1.$$

Da nach Skrabal² sowohl die Chloratreduktion durch Chlorid als auch die Jodatreduktion durch Jodid dem Reguliergesetz unterliegen, kann nach ihm auch die Ausnahme dieser zwei Reaktionen dahin aufgeklärt werden, daß es sehr wohl, wenn auch nicht immer, zugängliche Konzentrationen geben kann, bei welchen auch diese Vorgänge dem oben erwähnten allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz gehorchen.

Gegenüber anderen Reduktionsmitteln verhalten sich die Halogensauerstoffsäuren verschieden; in einer Anzahl von Fällen erfolgt, wie Messungen des zeitlichen Verlaufes ergeben, die Oxydation des Reduktionsmittels direkt durch den Sauerstoff des Halogenats, z. B. Chlorsäure — Fe^{II} ³, Chlorsäure — Nitrit,⁴ Jodat — Nitrit,⁵ Jodat — SO_2 .⁶

Bei diesen angeführten Oxydationsreduktionsvorgängen ist durch die entsprechenden kinetischen Untersuchungen der Einfluß der Komponenten als proportional der ersten Potenz der Konzentrationen (bei Überschuß an Säure) auf die Geschwindigkeit des Verlaufes nachgewiesen worden.

Eigenartig ist dagegen das Verhalten der Bromsäure bei der Einwirkung auf Nitrit, welche Reaktion ebenfalls von A. Kurtenacker⁷ zeitlich verfolgt wurde; es zeigt sich nämlich, daß die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion vom Nitritgehalt vollständig unabhängig ist. Da diese Reaktion durch Bromjon nicht beeinflusst wird, nahm Kurtenacker an und konnte es sehr wahrscheinlich machen, daß die Reduktion des Bromats durch ein Zersetzungsprodukt der salpetrigen Säure, nämlich durch das NO , erfolgt.

Während also Chlor- und Jodsäure sich gegenüber Nitrit ganz normal verhalten, fällt die Bromsäure glatt aus der Reihe.

Einen besonders charakteristischen Fall des Verlaufes einer Halogenatreduktion hat N. Schilow⁸ aufgedeckt. In seiner Arbeit

¹ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 62.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 36 (1915).

³ Noyes u. Watson, Zeitschr. phys. Chem., 22 (1897); siehe auch Ostwald, Allgem. Chem., Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48.

⁴ A. Kurtenacker, Monatshefte für Chemie, Bd. 35.

⁵ Kurtenacker, Monatsh., Bd. 41.

⁶ Landolt, Berl. Ber., 1886.

⁷ Monatshefte für Chemie, Bd. 35, 36.

⁸ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 42 (1903).

»Studien über die Koppelung chemischer Vorgänge« hat der genannte Autor die Kinetik der Reaktion: Bromsäure — arsenige Säure untersucht und gefunden, daß das Arsenit sich nicht an der Reaktion beteiligt, daß hingegen die gesamte Reaktion durch Bromion beschleunigt wird, zum Unterschied von der Bromat — Nitritreaktion. Schilow nimmt an, daß die Arsenitoxydation eine Folge des primären Vorganges $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + 2\text{H}' = \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$ darstellt und seine Konzentration keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausübt. Mit Rücksicht auf die durch Bromjon hervorgerufene Anfangsgeschwindigkeit gibt Schilow für die Bromatreduktion durch arsenige Säure das Geschwindigkeitsgesetz an

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot X \cdot (A - X).$$

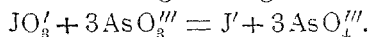
In dieser Gleichung bedeuten $(A - X)$ und X die zur entsprechenden Zeit vorhandene Menge Bromat-, beziehungsweise Bromjon.

Indessen hat C. Bowmann¹ die Deutung verworfen und die Behauptung aufgestellt, daß die Annahme dieser Zwischenprodukte nicht notwendig sei, indem das Arsenit nicht durch bromige und unterbromige Säure, sondern direkt durch Brom oxydiert wird. Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun festzustellen, ob die Reduktionsschemen der Halogenate gegenüber einem andern Reduktionsmittel untereinander Ausnahmen aufweisen, oder dieselben, wie bei der Reduktion durch Halogenide, dem gleichen Gesetz gehorchen. Anschließend an die eben erwähnte Bromatreduktion, soll nun die Jod- und Chlorsäurereduktion durch arsenige Säure genauer untersucht werden.

II.

Die Reaktion: Jodsäure — arsenige Säure.

Die Jodatreduktion bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure verläuft nach der Bruttogleichung:



Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumjodat und Kaliumarsenit durchgeführt; zum Ansäuern wurde Essigsäure verwendet; die Reaktion selbst wurde durch Jodat eingeleitet. Die Konzentration der Säure wurde so groß gehalten, daß ihre Änderung während des Reaktionsverlaufes vernachlässigt werden konnte. Da eine direkte Messung der zu den entsprechenden Zeiten im Reaktionsgemisch vorhandenen Jodsäure nicht möglich war, wurde die jeweilige Menge an arseniger Säure durch Titration mit 60-norm. Jodlösung in überschüssigem Bikarbonat bestimmt und daraus der zugehörige Wert an HJO_3 , respektive KJO_3 berechnet.

¹ Journ. of Phys. Chem., Bd. 11, 1907; C. B., 1907.

Als Einheit wurde gesetzt: $1 \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{2}{3} \text{KJO}_3 = \frac{2}{3} \text{KJ}$.

Was die Bezeichnungen in den einzelnen Tabellen anbelangt, so sind am Kopfe jeder derselben die Konzentrationen an Jodat, As_2O_3 und KJ in Grammäquivalenten pro Liter, die der Essigsäure in Grammolen pro Liter und die Zeit in Minuten angegeben.

Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes geschah derart, daß eine bestimmte Menge des Reaktionsgemisches aus einer schnell auslaufenden Pipette in überschüssiges Bikarbonat fließen gelassen wurde, wodurch die Reaktion sofort zum Stillstand kam; hierauf erfolgte die Titration der noch vorhandenen arsenigen Säure. Das Reaktionsvolumen betrug immer 1000 cm^3 .

In Gemischen, die nur Jodat, Arsenit und Essigsäure enthielten, verlief die Reaktion nicht; wohl aber konnte sie durch Jodion in Gang gebracht werden.

Tabelle 1.

KJO_3	0·0012539
As_2O_3	0·0022818
CH_3COOH	0·20532

t	30-norm. Jod	X
0	15·20	—
5	15·20	—
25	15·20	—
40	15·20	—
60	15·20	—
80	15·20	—
150	15·20	—

Tabelle 2.

KJO_3	0·0010968
As_2O_3	0·0020412
KJ	0·0002184
CH_3COOH	0·20532

t	30-norm. Jod	X
0	26·79	—
10	26·30	0·49
20	25·40	1·39
25	24·80	1·99
30	24·10	2·69
35	23·—	3·79
40	21·5	5·29
45	19·4	6·39
50	16·70	10·09
55	14·30	12·49
60	13·—	13·79

Bei größerer Konzentration an Wasserstoffionen, z. B. in schwefelsaurer Lösung, ohne Zusatz von Jodion, beginnt nach einiger Zeit die Reaktion von selbst und einmal in Gang gebracht, verläuft sie dann rasch zu Ende, wobei sich die Erscheinung der Anfangsbeschleunigung zeigt.

Tabelle 3.

KJO_3	0·0026371
As_2O_3	0·0057720
H_2SO_4	0·02804

t	30-norm. Jod	X
0	37·90	—
4	37·90	—
10	37·85	0·05
20	37·75	0·15
30	37·70	0·25
60	20·60	17·30

Die Inkubationsperiode dauert verschieden lang und ist von der Konzentration der Lösung an Wasserstoffjonen abhängig.

Tabelle 4.

KJO ₃	0·002508
As ₂ O ₃	0·0045636
H ₂ SO ₄	0·0343

t	30-norm. Jod	X
0	30·87	—
2	30·62	0·25
5	30·30	0·57
10	13·93	16·94

Tabelle 5.

KJO ₃	0·002508
As ₂ O ₃	0·011409
H ₂ SO ₄	0·098

t	30-norm. Jod	X
0	38·00	—
2	37·29	0·71
3	—	—
5	30·00	8·00
8	29·80	8·20

Daß der Oxydationsprozeß auch ohne anfänglichem Zusatz von Jodion nach einiger Zeit von selbst beginnt, kann wohl so erklärt werden, daß beim Zusammensetzen des Reaktionsgemisches reduzierende Partikelchen in dasselbe gelangten, die nun Jodation zu Jodion reduzieren und dadurch den Anstoß zum Eintritt der Reaktion geben. Versuche dieser Art ließen sich gar nicht oder nur sehr schwer reproduzieren, indem bei Parallelversuchen unter ganz genau den gleichen Bedingungen, die Zeiten des Einsetzens der Reaktion gänzlich verschieden waren.

Wie schon früher erwähnt, verläuft die Jodatreduktion durch arsenige Säure unter starker Anfangsbeschleunigung und die Geschwindigkeitskurve zeigt einen deutlichen Wendepunkt (Fig. 1); letzterer ist charakteristisch für eine durch ein Endprodukt katalysierten Reaktion. Da es nun unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht zur Bildung von freiem Jod, noch untertrijodiger Säure kommt, kann die Ursache dieser Katalyse nur das als Reaktionsprodukt auftretende Jodion sein.

Zwecks Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung für den zu untersuchenden Oxydationsreduktionsvorgang wurde von folgender Überlegung ausgegangen; die Geschwindigkeitsgleichung einer durch ein Endprodukt beschleunigten Reaktion ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 \cdot f(x)] \cdot (A-x) \cdot (B-x) \dots^1$$

wobei K_1 und K_2 die Konstanten der unbeschleunigten, respektive beschleunigten Reaktion. $f(x)$ eine Funktion der Konzentration des katalysierenden Endproduktes und $(A-x)$, $(B-x) \dots$ die jeweils vorhandenen Mengen der reagierenden Komponenten darstellen.

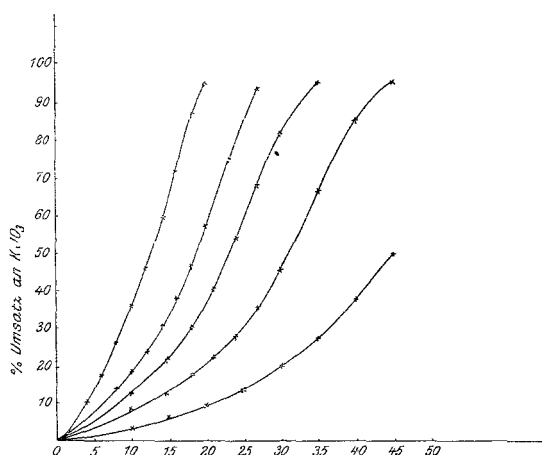


Fig. 1.

Im gegebenen Fall muß nun die Einschränkung gemacht werden, daß für $x = 0$ auch K_1 gleich Null wird und da ferner, wie schon hier vorweg genommen werden soll, das Arsenit sich an der gemessenen Reaktion nicht beteiligt, nimmt die obige Geschwindigkeitsgleichung die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \cdot f(x) \cdot (A-x).$$

Da die katalytische Funktion, wie festgestellt wurde, von zweiter Ordnung ist, so ergibt sich schließlich das zu prüfende Zeitgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot x^2 \cdot (A-x)$$

oder wenn gleich anfangs dem Reaktionsgemisch Jodion zugesetzt wird:

$$\frac{dx}{dt} = K(B+x)^2 \cdot (A-x)$$

In dieser Gleichung bedeuten $(A-x)$ die jeweils vorhandene Konzentration an Jodat, x die entstandene und B die anfänglich zugesetzte Menge Jodid. Um die langwierige Berechnung der

¹ Ostwald, Lehrb. allg. Chem., II/2 S. 269.

K -Werte nach der integrierten Form zu vermeiden, wurden in der obigen Gleichung an Stelle der unendlich kleinen Größen Differenzen und statt $(A-x)$, $(B+x)$ die entsprechenden Mittelwerte zwischen den Zeiten Null und t . Die Gleichung erhält dann folgende Fassung:

$$\frac{x}{t} = K(B+x)_m \cdot (A-x)_m.$$

Einfluß der Jodatkonzentration.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen abgeänderte Anfangskonzentrationen an Jodat auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, wurde unter Festhaltung aller übrigen Bedingungen jeweilig verschiedene Mengen KJO_3 dem Gemisch zugesetzt.

Tabelle 6.

KJ...0.0003207 KJO_3 ...0.0009803 As_2O_3 ...0.0022226
Essigsäure...0.2025 $T = 24.5^\circ$.

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$KJO_3 \cdot 10^5$	X_m	$(B+X)_m$	$(A-X)_m$	$K \cdot 10^6$
0	222.26	—	198.00	—	—	—	—
25	208.27	13.99	84.04	6.99	39.06	91.03	4.01
30	202.50	19.76	78.27	9.88	41.95	88.15	4.25
35	196.74	25.52	72.51	12.76	44.83	85.27	4.25
45	181.93	40.33	57.70	20.16	52.23	77.87	4.22
50	173.26	49.00	48.03	24.50	56.57	72.53	4.22
55	163.06	59.20	38.81	29.60	61.67	68.41	4.14
60	152.26	70.00	28.01	35.00	67.07	63.01	4.12
65	143.26	79.00	19.01	39.50	71.57	58.51	4.01
70	136.26	86.00	12.01	43.00	75.07	55.01	3.96

Mittel... 4.12

Tabelle 7.

KJ...0.0003207 KJO_3 ...0.0007276 As_2O_3 ...0.0022226
Essigsäure...0.2025 $T = 24.5^\circ$.

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$KJO_3 \cdot 10^5$	$X_m \cdot 10^5$	$(B+X)_m \cdot 10^5$	$(A-X)_m \cdot 10^5$	$K \cdot 10^6$
0	222.26	—	72.76	—	—	—	—
25	212.76	9.50	63.26	4.75	36.82	68.01	4.13
35	206.62	15.64	57.12	7.82	39.89	64.94	4.33
45	199.96	22.30	50.21	11.15	43.22	61.36	4.32
55	191.76	30.50	42.01	15.25	47.32	57.26	4.33
65	181.93	40.33	32.42	20.17	52.24	52.59	4.32
75	172.06	50.20	22.31	25.10	57.17	47.41	4.32
85	164.64	57.62	15.14	28.81	60.88	43.95	4.26
100	155.58	66.68	6.08	33.34	65.41	39.42	3.95

Mittel... 4.24

Tabelle 8.

KJ...0·0003207 KJO₃...0·0012254 As₂O₃...0·0022226
 Essigsäure...0·2025 $T = 24\cdot5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ⁵	KJO ₃ ·10 ⁵	Xm 10 ⁵	(B+X)m 10 ⁵	(A-X)m 10 ⁵	K·10 ⁶
0	222·26	—	122·54	—	—	—	—
15	212·26	10·00	122·59	5·00	37·07	117·59	4·12
20	207·44	14·82	107·72	7·41	39·48	115·13	4·13
25	201·26	21·00	101·54	10·50	42·57	112·04	4·13
30	192·63	29·63	92·91	14·82	46·89	107·73	4·17
35	181·10	41·16	81·38	20·58	52·65	101·91	4·16
40	166·26	56·00	66·54	28·00	60·07	94·54	4·10
45	149·26	73·00	49·54	36·50	68·57	86·04	4·10
50	132·00	90·00	32·54	45·00	77·00	77·54	3·92
Mittel...							4·10

Tabelle 9.

KJ...0·0003207 KJO₃...0·0018638 As₂O₃...0·0022226
 Essigsäure...0·2025 $T = 24\cdot5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ⁵	KJO ₃ ·10 ⁵	Xm 10 ⁵	(B+X)m 10 ⁵	(A-X)m 10 ⁵	K·10 ⁶
0	222·26	—	186·38	—	—	—	—
5	217·76	4·50	181·88	2·25	34·32	184·13	4·15
10	211·56	10·70	175·68	5·35	37·42	181·03	4·22
15	202·76	19·50	164·88	9·75	41·82	174·63	4·20
20	188·51	33·75	152·63	16·67	48·94	169·50	4·15
23	172·26	50·00	136·38	25·00	57·07	161·38	4·14
26	150·26	72·00	114·38	36·00	68·07	150·38	3·97
29	126·26	96·00	90·38	48·00	80·07	158·38	4·16
Mittel...							4·14

Die K -Werte stimmen nicht nur in den einzelnen Versuchsreihen, sondern auch untereinander gut überein; wie aus den eben angeführten Versuchen ersichtlich, ist die gemessene Reaktion in bezug auf Jodat von erster Ordnung. Diese experimentell gefundene Ordnungszahl läßt sich auch rechnerisch überprüfen nach einer Methode, die von Van't Hoff entwickelt wurde und die auf der Tatsache beruht, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion n ter Ordnung der n ten Potenz der Konzentration proportional ist. Stellt man also zwei Versuchsreihen so an, daß unter Gleichhaltung aller übrigen Bedingungen nur die Anfangskonzentration der einen Komponente, im gegebenen Fall die des Jodats, geändert wird und bezeichnet man diese Anfangskonzentrationen mit c_1 und c_2 , so besteht die Beziehung:

$$n = \frac{\log \frac{dc_1}{dt_1} - \log \frac{dc_2}{dt_2}}{\log c_1 - \log c_2}$$

[illegible]

Tabelle 12.

KJ...0·0004368 KJO₃...0·0010968 As₂O₃...0·0020+12
 Essigsäure...0·2052 $T = 24\cdot5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ · 10 ⁵	X · 10 ⁵	KJO ₃ · 10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A-X) _m	K · 10 ⁶
0	204·12	—	109·68	—	—	—	—
5	196·32	7·80	101·88	3·90	47·78	105·78	6·46
8	189·12	15·00	94·68	7·50	51·18	102·18	7·01
10	184·05	20·07	89·61	10·03	53·71	99·64	6·98
12	177·92	26·20	83·48	13·10	56·78	96·58	7·01
14	176·25	33·87	75·81	16·94	60·62	92·75	7·09
16	162·72	41·50	68·18	20·75	64·43	88·93	7·02
18	152·92	51·20	58·48	25·60	69·28	84·08	7·04
20	139·12	65·00	45·13	32·05	76·18	77·18	7·09
23	121·92	82·20	27·78	41·10	84·78	68·58	7·25
Mittel...							6·99

Die Tatsache, daß das sich bildende Jodion der die Reaktion katalysierende Körper ist, konnte folgendermaßen durch eine Reihe von Versuchen festgelegt werden. Es wurden dem Reaktionsgemisch immer steigende Mengen von Jodid zugesetzt; aus der graphischen Darstellung sieht man sofort, daß die Geschwindigkeit stark zunimmt, die Anfangsbeschleunigung immer undeutlicher wird und von einer gewissen Konzentration an, der Wendepunkt vollständig verschwindet; die Geschwindigkeitskurve verläuft dann wie eine solche erster Ordnung. Die Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß der Wendepunkt jener Punkt der Jodat-reduktion ist, wo die Reaktionsgeschwindigkeit ihren größten Wert erreicht; ist nur sehr wenig vom Katalysator Jodion vorhanden, so ist das Geschwindigkeitsmaximum am ausgeprägtesten. Mit dem Ansteigen der Jodidkonzentration wird die Anfangsbeschleunigung immer undeutlicher, da die Konzentrationszunahme des Katalysators während des Reaktionsverlaufes relativ geringer wird. Daß schließlich von einem bestimmten Konzentrationswert angefangen überhaupt kein Wendepunkt mehr auftritt (Fig. 2, siehe umstehend), ist dadurch begründet, daß das Geschwindigkeitsmaximum mit dem Reaktionsbeginn zusammenfällt. In diesem Falle ist dann die Menge des zugesetzten Jodions bereits so groß, daß die beschleunigende Wirkung des noch entstehenden Jodions durch die Verlangsamung der Geschwindigkeit infolge Abnahme der Jodatkonzentration überholt wird.

Die Übereinstimmung der Konstanten bei der Jodidvariation ist sehr gut, sowohl in jeder Reihe als auch untereinander. Aus

der Form der Geschwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (B+x)^2 \cdot (A-x)$

folgt, daß wenn B sehr groß gegenüber x wird, der Ausdruck $(B+x)$ angenähert konstant bleibt, daß heißt, berechnet man für große

Überschüsse an Jodion die Konstante erster Ordnung der Jodat-
abnahme, so muß die Beziehung bestehen:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot B^2 \cdot (A - x);$$

es müssen also die K_1 -Werte in diesem Falle dann proportional
der zweiten Potenz der Jodionen wachsen.

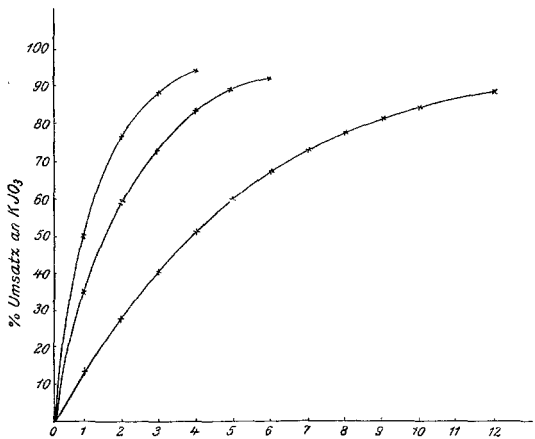


Fig. 2.

Tabelle 13.

$KJO_3 \dots 0.00026382$ $As_2O_3 \dots 0.00097240$ $KJ \dots 0.002645$
 $CH_3COOH \dots 0.03727$ $T = 24.5^\circ.$

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$X \cdot 10^6$	$KJO_3 \cdot 10^6$	$K \cdot 10^3$
0	97.24	—	—	263.82	—
3	86.44	10.80	108.0	155.82	76.20
4	83.60	13.64	136.4	127.42	79.02
5	81.47	15.77	157.7	106.12	79.18
6	79.73	17.51	175.1	88.72	78.88
7	78.24	19.00	190.0	73.82	79.04
8	76.75	20.49	204.9	58.92	81.38
9	76.00	21.24	212.4	51.42	78.90
10	74.86	22.35	223.5	40.32	81.57
12	73.77	23.47	234.7	29.12	79.76
Mittel...					79.8

Tabelle 14.

KJO₃...0·00026382 As₂O₃...0·0009724 KJ...0·003727
 CH₃COOH...0·03727 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ³	X·10 ⁶	KJO ₃ ·10 ⁶	K·10 ³
0	97·14	—	—	263·82	—
1	87·96	9·28	92·8	171·02	188·2
2	81·44	15·80	158·0	105·82	198·3
3	78·00	19·24	192·4	71·42	189·2
4	75·19	22·05	220·5	43·32	196·1
5	73·54	23·70	237·0	26·82	198·6
6	72·91	24·33	243·3	20·52	(184·9)
Mittel...					194·1

Tabelle 15.

KJO₃...0·00026382 As₂O₃...0·0009724 KJ...0·005290
 CH₃COOH...0·03727 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ³	X·10 ⁶	KJO ₃ ·10 ⁶	K·10 ³
1	97·24	—	—	263·82	—
2	84·04	13·20	132·0	131·82	301·3
3	76·95	20·29	202·9	60·92	318·2
4	73·90	23·25	232·5	31·32	308·5
5	72·44	24·80	248·0	15·82	305·5
Mittel...					308·4

Wie aus dieser tabellarischen Zusammenstellung zu entnehmen ist, trifft dies auch wirklich zu, indem bei einer Vergrößerung der Jodidkonzentration im Verhältnis 1:1.6:2 die K_1 -Werte im Verhältnis 1:(1.57)²:(1.97)², also quadratisch ansteigen.

Diese letzten drei Versuchsreihen mußten bei weit geringerer Jodat- und Wasserstoffionenkonzentration durchgeführt werden, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit derart zunimmt, daß kinetische Messungen nicht mehr möglich sind. Dadurch, daß die katalytische Funktion von zweiter Potenz ist, erklärt sich auch die Tatsache, daß der Wendepunkt erst mit verhältnismäßig hoher Jodidkonzentration verschwindet.

Einfluß der Arsenitkonzentration.

Es wurde wiederum nur die Anfangskonzentration der arsenigen Säure geändert, während die übrigen Komponenten immer auf dem gleichen Betrag gehalten wurden. Bemerkt sei, daß die Lösung des Alkaliarsenits vor Gebrauch erst nach Möglichkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure und Methylorange neutralisiert wurde.

Tabelle 16.

KJ...0·0003641 KJO₃...0·0011461 As₂O₃...0·0012043
Essigsäure...0·2052 $T = 24\cdot5^{\circ}$.

[illegible]

Tabelle 17.

KJ...0·0003641 KJO₃...0·0011461 As₂O₃...0·0020071
Essigsäure...0·2052 $T = 24.5^\circ$.

[illegible]

Tabelle 18.

KJ...0·0003641 KJO₃...0·0011461 As₂O₃...0·0028099
Essigsäure...0·2052 $T = 0·2052$.

[illegible]

Aus den durchgeführten Versuchen (Tabelle 16, 17, 18) ist augenscheinlich, daß das Arsenit keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausübt. Die Übereinstimmung der K -Werte in den einzelnen Reihen ist befriedigend; dagegen weisen die Mittelwerte der Konstanten untereinander deutlich abfallende Tendenz auf. Diese scheinbare Verzögerung durch Vermehrung der Akzeptorkonzentration läßt sich zwanglos wie folgt erklären: Schon die Neutralisierung der durch Hydrolyse des Alkaliarsenits entstehenden OH' -Ionen mit verdünnter Schwefelsäure und Methylorange ergibt eine mögliche Fehlerquelle, da der Farbumschlag des Indikators nicht mehr scharf genug erfolgt; da wiederum andererseits auf das peinlichste vermieden werden mußte, daß die Lösung etwas freie Mineralsäure enthalte, lag immerhin die Möglichkeit vor, daß in der Lösung Spuren von Hydroxylionen vorhanden waren. Als weiterer, nicht zu vermeidender Umstand, kommt die Hydrolyse der zugesetzten Arsenitmenge beim Verdünnen des Reaktionsgemisches auf 1 l und schließlich die mannigfaltigen Dissoziationsverhältnisse hinzu.

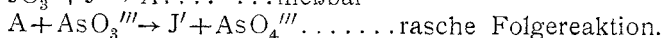
Da nun in nicht sehr stark essigsaurer Lösung gearbeitet wurde, gelangen beim Zufließenlassen der arsenigen Säure und nachträglichem Verdünnen auf das Reaktionsvolumen OH' -Ionen in das Gemisch und vermindern somit die H' -Ionenkonzentration der Lösung; da mit steigendem Gehalt an arseniger Säure sich alle diese Fehlerquellen vergrößern und da ferner die Reaktion Jodat—Jodid eine strenge Funktion der H' -Ionenkonzentration ist, antwortet das System mit Herabsetzung der Geschwindigkeit.

Daß die Ordnung, mit welcher As_2O_3 sich an der Reaktion beteiligt, gleich Null ist, wird durch Berechnung der Reaktionsordnung nach Van't Hoff bestätigt:

$$\begin{array}{ll} c_1 = 0.0046737 & c_2 = 0.003939 \\ t_1 = 6 & t_2 = 10 \\ c_t = 0.0045205 & c_t = 0.003686 \end{array}$$

$$n = 0.04.$$

Diese Erscheinung, die scheinbar dem Massenwirkungsgesetz widerspricht, findet ihre Erklärung dadurch, daß die arsenige Säure sich nicht an der gemessenen Reaktion beteiligt, sondern in einer raschen Folgereaktion durch intermediär entstehende Abbauprodukte des Jodats oxydiert wird. Im Einklang damit steht die schon früher erwähnte Tatsache, daß die Reaktion in essigsaurer Lösung durch Jodion induziert wird. Es findet also als primärer Vorgang die Jodatreduktion durch Jodid statt, an welche sich in einer sekundären rasche Folgereaktion die Oxydation von dreiwertigem zu fünfwertigem Arsen durch eine labile Zwischenstufe (A) schließt etwa nach dem Schema:



[illegible]

Tabelle 21.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
 Essigsäure...0·30780 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ⁵	KJO ₃ ·10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A--X) _m	K·10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
5	193·97	8·69	100·14	4·35	35·73	104·49	13·02
8	186·20	16·46	92·38	8·23	39·61	100·61	13·03
10	179·39	23·27	85·57	11·63	43·01	97·21	12·94
12	169·56	33·10	75·74	16·55	47·93	92·29	13·01
14	157·66	45·00	63·84	22·50	53·88	86·34	12·83
16	140·78	61·88	46·96	30·94	62·32	77·90	12·79
18	124·82	77·84	31·00	38·92	70·30	69·92	(12·54)
Mittel...							12·93

Tabelle 22.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
 CH₃COOH...0·4104 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ ·10 ⁵	X·10 ⁵	KJO ₃ ·10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A—X) _m	K·10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
4	193·34	9·32	99·52	4·66	36·04	104·18	17·22
6	186·56	16·10	92·74	8·05	39·43	100·79	17·13
8	176·38	26·28	82·56	13·14	44·52	95·70	17·32
10	160·80	41·86	66·98	20·93	52·31	87·91	17·38
12	142·68	59·98	48·86	29·99	61·37	78·85	16·83
Mittel...							17·18

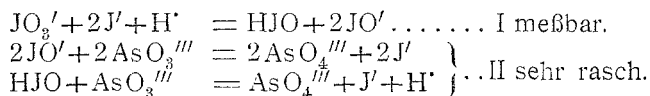
Aus den Mittelwerten der Koeffizienten der einzelnen Versuche ergibt sich eine sehr gute Proportionalität zwischen Säuremenge und Reaktionsgeschwindigkeit; denn eine Änderung der Azidität im Verhältnis 1:2:3:4 bedingt ein Anwachsen der Konstanten ebenfalls im Verhältnis 1:1·97:3,1:3·99; die Ordnungszahl für das H⁺-Ion ist also = 1.

Reaktionsmechanismus.

Durch die bis nun angeführten Ergebnisse wurde gezeigt, daß die Jodatreduktion durch dreiwertiges Arsen in essigsaurer Lösung einen gekoppelten Reaktionsverlauf darstellt;¹ mit Rücksicht auf die ermittelte Ordnung in bezug auf Jodat-Jodid und H⁺-Ion,

¹ Siehe hierzu auch J. Eggert und B. Scharnow, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 27, Nr. 19/20.

kann für den Mechanismus folgendes Schema als sehr wahrscheinlich angenommen werden:



Die Reaktion I wurde kinetisch gemessen und bis auf die Ordnung des H'Ions mit der von Dushmann untersuchten Jodat-Jodidreaktion identisch gefunden. Der Unterschied im Potenzexponenten des H'Ions erklärt sich zwanglos so, daß bei dem genannten Autor die Reaktion zur Bildung von Trijodion führte, während dieses in der vorliegenden Untersuchung nicht der Fall war.

Die Geschwindigkeitskurve zeigt das typische Bild einer durch ein Endprodukt beschleunigten Reaktion, als welches Jodion erkannt wurde. Der Verlauf der Jodatreduktion durch Arsenit gehorcht gut der Geschwindigkeitsgleichung:

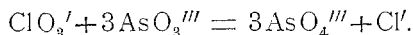
$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (B+X)^2 \cdot (A-X).$$

Mit Rücksicht auf die gefundene Tatsache, daß eine Erhöhung der Arsenitkonzentration keine Steigerung der Geschwindigkeit zur Folge hat, kann die arsenige Säure nur durch eine Zwischenstufe, als welche nach den kinetischen Ergebnissen HJO, respektive JO' angenommen wurde, in einer raschen Folgereaktion oxydiert werden.

III.

Die Reaktion Chlorsäure—arsenige Säure.

Bezüglich des Verlaufes dieser Reaktion sind Vermutungen ausgesprochen worden;¹ ihr Verlauf lautet in Ionenform:



Aus Analogiegründen war zu schließen, daß auch hier sich die arsenige Säure an der gemessenen Reaktion nicht beteiligen wird, sondern daß als primär meßbarer Vorgang die Chlorat-Chloridreaktion vor sich geht, an welche sich rasch die Arsenit-oxydation anschließt.

Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumchlorat und Kaliumarsenit durchgeführt; zum Ansäuern wurde Schwefelsäure verwendet. Auch hier wurde die Konzentration der Säure so hoch gehalten, daß ihre Änderung während des Reaktionsverlaufes

¹ Schilow (l. c.); Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48.

vernachlässigt werden konnte. Das sonstige Verfahren war analog dem bei der Jodat-Arsenitreaktion durchgeführten; das Reaktionsvolumen betrug ebenfalls 1000 cm^3 .

Einfluß der Chloratkonzentration.

Zur Ermittlung des Einflusses, den eine Änderung der Chloratkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurde eine Anzahl von Versuchen so angestellt, daß unter Gleichhaltung aller übrigen Bedingungen, nur die Anfangskonzentration an KClO_3 geändert wurde. Wie Tabelle 23 zeigt, verläuft die Reduktion der HClO_3 in schwefelsaurer Lösung gar nicht; eine bestätigende Angabe diesbezüglich findet sich auch in der Literatur.¹ Nun wurde

Tabelle 23.

KClO_3	0.025464
As_2O_3	0.003370
H_2SO_4	1.3407
$T = 25^\circ$.	

t	60-norm. Jod
0	30.40
30	30.40
60	30.40
120	30.40
165	30.45
420	30.40

Tabelle 24.

KClO_3	0.025464
As_2O_3	0.00337
HCl	2.083
$T = 25^\circ$.	

t	60-norm. Jod	X
0	30.40	—
28	28.38	2.02
40	27.10	3.30
55	25.80	4.60
82	23.80	6.60
110	21.80	8.60
130	20.35	10.05

Tabelle 25.

KClO_3	0.025082	As_2O_3	0.00227
KCl	0.20287	H_2SO_4	2.6814
$T = 24.8^\circ$.			

t	60-norm. Jod	X
0	27.54	—
30	24.70	2.84
60	21.20	6.34
90	17.90	9.64
120	14.30	13.24
150	10.90	16.64
180	7.60	19.94
210	4.40	23.14

¹⁾ Siehe Beckurts, Maßanalyse, 1910, p. 283.

in salzsaurer Lösung gearbeitet, in welcher, wie aus Tabelle 24 zu entnehmen ist, die Reaktion glatt vonstatten geht. Diese Erscheinung ist offenbar auf die Mitwirkung von Cl^- ion zurückzuführen; es mußte dann auch in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Chlorion der Reduktionsprozeß einsetzen, welche Annahme auch Tabelle 25 bestätigt. Was die Konstante K in den nun folgenden Tabellen anbelangt, so wurde sie nun aus der Geschwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - X)$ berechnet, wobei A die

ursprüngliche und $A - X$ die jeweils noch vorhandene Menge Chlorat bedeuten; da die Säurekomponente in starkem Überschuß zugegen war und die arsenige Säure, wie noch später gezeigt wird, sich an der gemessenen Reaktion nicht beteiligt, ist die Anwendung dieser Gleichung gestattet.

Wie aus den Versuchen 26 und 27 ersichtlich, ist die Reaktion in bezug auf Chlorat von erster Ordnung; die Konstanten stimmen nicht nur in jeder Versuchsreihe, sondern auch untereinander sehr gut überein. Im Versuch 28, welcher bei erhöhter Säurekonzentration durchgeführt wurde, sind auch die Konstanten zweiter Ordnung berechnet, wenn Arsenit sich an der Reaktion beteiligen würde; wie ersichtlich, steigen die K_1 -Werte sehr stark an.

Die experimentell gefundene Chloratordnungsanzahl wurde auch noch rechnerisch nach der schon erwähnten Methode von Van't Hoff überprüft.

Tabelle 26.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.0070526$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003368$ $\text{HCl} \dots 2.083$ $T = 24.8^\circ \text{C.}$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	336.8	—	705.20	—
30	330.3	6.5	698.7	13.4
60	323.2	13.6	691.6	14.1
120	310.2	26.6	678.6	13.9
150	302.4	34.4	670.8	14.5
180	296.8	40.0	665.2	14.1
210	289.0	47.8	657.4	14.5
270	277.0	59.8	645.4	14.3
300	270.3	66.5	638.7	14.3
330	263.7	73.1	632.1	14.4
360	258.4	78.4	626.8	(13.8)
Mittel...				14.1

Tabelle 27.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.017629$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003368$ $\text{HCl} \dots 2.083$ $T = 24.8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	336.8	—	1762.9	—
30	321.0	15.8	1747.1	13.9
60	302.7	34.1	1728.8	14.1
90	286.3	50.5	1712.4	14.0
120	266.3	70.5	1692.4	14.8
150	254.4	82.4	1680.5	13.8
180	237.0	99.8	1663.1	14.1
210	219.9	116.9	1646.0	14.2
270	190.4	146.4	1616.5	14.1
300	174.5	162.3	1600.6	13.9
330	159.8	177.0	1585.9	14.0
Mittel...				14.0

Tabelle 28.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.025464$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.03358$ $\text{HCl} \dots 2.3722$ $T = 24.8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^5$ ¹
0	335.8	—	2546.4	—	—
45	274.4	61.4	2485.0	23.5	77.5
60	251.7	84.1	2462.3	24.3	83.4
75	233.1	102.7	2443.7	23.8	84.8
90	213.1	122.7	2423.7	23.8	88.5
105	190.0	145.8	2400.6	24.3	95.1
120	175.8	160.0	2386.4	23.5	100.3
135	155.8	180.0	2366.4	23.5	101.0
150	135.9	199.9	2346.5	23.7	107.8
165	117.3	218.5	2327.9	23.6	115.1
180	99.9	235.9	2310.5	23.5	166.3
Mittel...				23.7	

¹ Als Vergleich wurde auch die Konstante K_1 der bimolekularen Reaktion $\text{ClO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ gerechnet; ihre Werte steigen wie ersichtlich sehr stark an.

Chloratordnungszahl nach Van't Hoff:

$$c_1 = 0.017629$$

$$c_2 = 0.014103$$

$$t_1 = 60'$$

$$t_2 = 90'$$

$$c_t = 0.017288$$

$$c_t = 0.013712$$

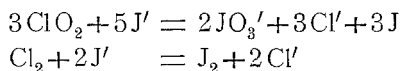
$$n = 1.2.$$

$$\begin{array}{ll} c_1 = 0.025464 & c_2 = 0.007052 \\ t_1 = 30' & t_2 = 30' \\ c_t = 0.025247 & c_t = 0.006987 \end{array}$$

$$n = 0.93.$$

$$\text{Mittelwert: } n = 1.06.$$

Im Reaktionsgemisch war während des Reaktionsverlaufes kein Cl_2 oder ClO_2 zu bemerken; um deren Abwesenheit sicher festzustellen, wurde nach Abbruch jeder Versuchsreihe ein Luftstrom durch das Reaktionsgemisch in neutrale KJ-Lösung (mit Stärke versetzt) getrieben. Die Abwesenheit dieser Stoffe, welche mit Jodion nach den Gleichungen reagieren:



wurde erwiesen durch das Nichtauftreten der Blaufärbung. Hingegen erfolgte sofort starke Jodabscheidung, wenn alle arsenige Säure oxydiert war, indem dann nur noch die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure vorsichgeht, unter Entwicklung von Cl_2 und, je nach der Cl' -Konzentration, eventuell von ClO_2 .

Einfluß der Arsenitkonzentration.

Es wurde wiederum nur die Anfangskonzentration der arsenigen Säure geändert. Aus den durchgeführten Versuchen (Tabelle 29, 30, 31) ersieht man, daß die umgesetzte Äquivalente an As_2O_3 zu gleichen Zeiten immer dieselben sind, trotzdem ihre Konzentration auf das Vierfache gesteigert wurde. Die K -Werte zeigen hinreichende Konstanz und sind auch in den verschiedenen Reihen untereinander gleich. Die arsenige Säure übt daher tatsächlich keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges aus, ihre Ordnung ist daher gleich Null. Berechnungen nach Van't Hoff geben dasselbe Resultat:

$$\begin{array}{ll} \text{As}_2\text{O}_3 = c_1 = 0.003617 & c_2 = 0.001808 \\ t_1 = 60' & t_2 = 30' \\ c_t = 0.002843 & c_t = 0.001434 \end{array}$$

$$n = 0.06.$$

$$\begin{array}{ll} c_1 = 0.02543 & c_2 = 0.001808 \\ t_1 = 330' & t_2 = 30' \\ c_t = 0.02086 & c_t = 0.001434 \end{array}$$

$$n = 0.02.$$

Die Nichtbeteiligung des Arsenits zusammen mit der früher gemachten Beobachtung, daß die Reduktion der Chlorsäure nicht in rein schwefelsaurer, wohl aber in salzsaurer Lösung vor sich geht, spricht eben für eine primäre, meßbare Reaktion zwischen HClO_3 und HCl .

Tabelle 29.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.0033756$ $\text{HCl} \dots 2.55988$ $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	2711.1	—
30	277.3	60.2	2656.9	32.50
45	246.5	91.0	2620.1	32.93
60	220.6	116.9	2594.2	31.90
75	191.4	146.1	2565.0	32.06
90	162.2	175.3	2535.8	32.26
105	134.6	202.9	2508.2	32.17
120	105.4	232.1	2479.0	32.38
135	79.5	258.0	2453.1	32.16
150	50.3	287.2	2423.9	32.42
Mittel...				32.31

Tabelle 30.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.006751$ $\text{HCl} \dots 2.55988$ $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	675.1	—	2711.1	—
60	556.7	118.4	2592.7	32.33
80	519.5	156.6	2554.5	32.30
100	481.0	194.1	2517.0	32.26
120	443.7	231.4	2479.7	32.26
135	414.4	260.7	2450.4	32.51
160	369.9	305.2	2405.9	32.37
180	335.5	339.6	2371.5	32.29
200	300.1	375.0	2336.1	32.33
220	265.8	409.3	2301.8	32.30
240	225.5	449.6	2261.5	(32.80)
Mittel...				32.33

Tabelle 31.

 $\text{KClO}_3 \dots 0.027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.013502$ $\text{HCl} \dots 2.55988$ $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	1350.2	—	2711.1	—
20	1310.2	40.0	2671.1	32.26
40	1270.8	79.4	2631.7	32.26
60	1232.1	118.1	2593.0	32.25
80	1193.5	156.7	2554.4	32.31
100	1156.2	194.0	2517.1	32.24
120	1118.9	231.3	2479.8	32.26
140	1082.2	267.9	2443.2	32.28
160	1046.0	304.2	2406.9	32.30
Mittel...				32.27

Chlorideinfluß.

In den Versuchsreihen 32 bis inklusive 34, wo die NaCl-Konzentration im Verhältnis 1:1·5:2 variiert wurde, steigen auch K -Werte im Verhältnis 1:1·51:1·99 an.

Es ist also die Ordnungszahl, mit welcher das Chlorid an der Reaktion teilnimmt gleich 1 und die eigentlich gemessene Reaktion ist die Chlorsäurereduktion durch Chlorid, an welche sich die rasche Folgereaktion der Arsenitoxydation anschließt. Es findet also, meßbar verlaufend, immer nur der primäre Vorgang: Chlorat—Chlorid statt, welcher einen gewissen Oxydationswert liefert; ändert man die Arsenitkonzentration, wie dies in Tabelle 32, 33 und 34 der Fall ist, so wird dadurch der primäre Verlauf nicht berührt, es bleibt auch sein Oxydationswert immer derselbe und die umgesetzten Äquivalente As_2O_3 sind daher für gleiche Zeiten auch immer dieselben.

Tabelle 32.

$\text{KClO}_3 \dots 0\cdot013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0\cdot003375$ $\text{NaCl} \dots 0\cdot513276$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2\cdot7784$ $T = 24\cdot8^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337·5	—	1354·8	—
60	294·4	43·1	1311·7	23·40
90	274·1	63·4	1291·4	23·12
120	251·4	86·1	1268·7	23·77
150	232·3	105·2	1249·6	23·41
180	212·2	125·3	1229·5	23·41
210	192·7	144·8	1210·0	23·37
300	132·2	205·3	1149·5	23·79
330	115·8	221·7	1133·1	23·52
360	102·2	235·3	1119·5	23·29
Mittel...				23·45

Tabelle 33.

$\text{KClO}_3 \dots 0\cdot013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0\cdot003375$ $\text{NaCl} \dots 0\cdot7701$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2\cdot7784$ $T = 24\cdot8^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337·5	—	1354·8	—
30	304·9	32·6	1322·2	35·27
60	272·2	65·3	1289·5	35·75
90	242·1	95·4	1259·4	35·23
120	209·3	128·2	1226·6	35·97
150	180·0	157·5	1197·3	35·77
180	150·6	186·9	1167·9	35·81
210	124·9	212·6	1142·2	35·30
240	97·6	239·9	1114·9	35·26
Mittel...				35·54

Tabelle 34.

$\text{KClO}_3 \dots 0.013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003375$ $\text{NaCl} \dots 1.0266$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2.7784$ $T = 24.8^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1354.8	—
30	294.2	43.3	1311.5	47.03
60	253.5	84.0	1270.8	46.31
90	211.3	126.2	1228.6	47.20
120	173.5	164.0	1190.8	46.70
135	152.4	185.1	1169.7	47.15
150	134.6	202.9	1151.9	46.97
165	116.8	220.7	1134.1	46.81
180	98.9	238.6	1116.2	46.80
195	79.7	257.8	1097.0	47.00
210	62.9	274.6	1080.2	46.84
Mittel...				46.88

Säureeinfluß.

Die folgenden Messungen wurden unternommen, um das Gesetz der Säurewirkung festzulegen (Tabelle 35, 36, 37). Wie ersichtlich, besteht keine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Säurekonzentration, indem mit steigender Azidität die Geschwindigkeit ungleich viel rascher zunimmt als nach zweiter Ordnung;¹ desgleichen führten auch Versuche eine Abhängigkeit zwischen Säurekonzentration und Reaktionsbeschleunigung aufzufinden, zu keinem Ziel. Wahrscheinlich spielt hier neben der normalen Katalyse durch H^+ -Ionen auch noch eine solche durch die undissoziierten Säuremoleküle und Neutralsalze eine Rolle.

Tabelle 35.

$\text{KClO}_3 \dots 0.013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003375$ $\text{NaCl} \dots 1.28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2.0838$ $T = 25^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
60	306.4	31.1	1330.6	16.75
90	290.2	47.3	1314.4	17.07
120	274.2	63.3	1298.4	17.23
150	259.6	77.9	1283.8	17.06
180	243.5	94.0	1267.7	17.26
210	229.2	108.5	1253.2	17.18
240	214.5	123.0	1238.7	17.14
Mittel...				17.09

¹ Siehe auch Schlundt, Zeitschr. phys. Chem. Bd. 18, p. 674, Bd. 20, p. 624.

Tabelle 36.

$\text{KClO}_3 \dots 0.013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003375$ $\text{NaCl} \dots 1.28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2.7784$ $T = 25^\circ.$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
40	257.6	79.9	1281.8	64.90
60	220.6	116.9	1244.8	65.00
75	194.3	143.2	1218.5	64.38
90	166.4	171.1	1190.6	64.77
105	140.4	197.1	1164.6	64.81
120	114.2	223.3	1138.4	64.83
135	91.4	246.1	1115.6	64.14
150	68.5	269.0	1092.7	63.73
Mittel...				64.57

Tabelle 37.

$\text{KClO}_3 \dots 0.013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0.003375$ $\text{NaCl} \dots 1.28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 3.4730$ $T = 25^\circ.$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
10	257.6	79.9	1281.8	262.9
15	219.7	117.8	1243.9	262.1
20	182.0	155.5	1206.2	263.4
25	151.0	186.5	1175.2	255.9
30	119.1	218.4	1143.3	253.1
35	89.8	247.7	1114.0	243.4
40	62.0	275.5	1086.2	245.3
45	31.9	305.6	1056.1	245.3
Mittel...				251.2

So, hat Bredig im Falle der Diazoessigesterkatalyse nachgewiesen, daß die katalytische Wirkung der Säuren nicht nur von ihrem H^+ -Ion, sondern auch im erheblichem Maße vom undissoziierten Säuremolekül herrührt; je stärker die Säure, um so größer die Wirkung ihres nicht dissoziierten Anteils. Ancree¹ hat in Versuchen für HCl , HBr gefunden, daß der auf das nicht dissoziierte Molekül entfallende Anteil der Geschwindigkeit 2 bis 3 mal so große Werte aufweist, als jener für das H^+ -Ion. Bezüglich der Wirkung von Neutralsalzen sei auf die Reaktion: $\text{Br}_2 + \text{HCOOH}$ hingewiesen, welche Reaktion durch Sulfate beschleunigt wird.

Bemerkt sei, daß in Tabelle 37 die K -Werte eine deutlich fallende Tendenz besitzen; auch konnte gegen Ende dieser Ver-

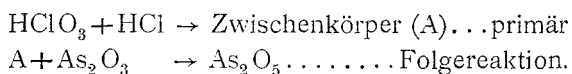
¹ Amer. Journ. Chem. 49 (1913).

² Joseph, Zeitschr. Phys. Chem. 76 (1911).

suchsreihe beim Durchleiten von Luft durch das Reaktionsgemisch in KJ-Stärkelösung ziemlich rasch Violettfärbung beobachtet werden. Was das Fallen der Konstanten dieser Reihe anbelangt, so könnte aus Analogiegründen mit anderen Reaktionen geschlossen werden, daß bei sehr großer Azidität die Oxydation des Arsenits nicht mehr rasch genug vor sich geht. Da nun anderseits die Chlorat-Chloridreaktion dem Reguliergesetz unterliegt, wäre es auch möglich, daß zufolge hoher Elektrolydkonzentration ein Zeitgesetzwechsel eintritt; in allen diesen Fällen hat dann das verwendete einfache Zeitgesetz nicht mehr seine volle Gültigkeit.

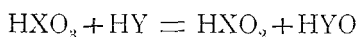
Reaktionsmechanismus.

Mit Rücksicht auf die experimentell gefundene Tatsache, daß die Chlorsäurereduktion durch arsenige Säure nicht in schwefelsaurer, hingegen aber glatt in salzsaurer Lösung vor sich geht und daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Arsenitkonzentration ist, stellt das System: $\text{HClO}_3\text{—As}_2\text{O}_3$ ebenfalls den Fall einer gekoppelten Reaktion dar, etwa nach dem Schema:



Die Kinetik der primären Reaktion wurde untersucht und gefunden, daß sie in bezug auch Chloration als auch auf Chlorid von erster Ordnung ist.

Über die Natur dieses Zwischenkörpers A können nur Vermutungen aufgestellt werden; die Annahme einer intermediären Bildung von HXO_2 und HXO ist für einige Reaktionen vom Typus:



ziemlich sicher gestellt worden.¹ Im gegebenen Falle wäre also die Zwischenbildung von HClO_2 und HClO zu vermuten, welche sehr rasch dann mit As_2O_3 weiter reagieren würden.² Dagegen wäre nun einzuwenden: So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, praktisch kein ClO_2 auf. Dieses hätte aber der Fall sein müssen, denn nach Untersuchungen von Bray³ über die Existenzfähigkeit von freier HClO_2 fand der Genannte, daß mit Schwefelsäure angesäuerte Chloritlösungen sofort ClO_2 lieferten, wenn Hypochlorit zugegen war; durch Zugabe von arseniger Säure zu Chloritlösungen, die Hypochlorit enthielten, und nachträglichem Ansäuern mit

¹ In den Reaktionen: $\text{BrO}_3' + \text{J}'$, $\text{BrO}_3' + \text{Br}'$, $\text{ClO}_3' + \text{J}'$, $\text{ClO}_3' + \text{Cl}'$.

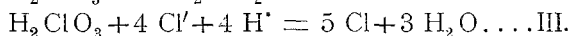
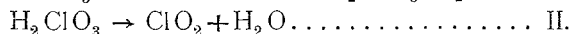
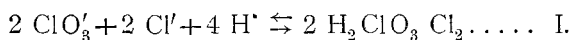
² Siehe auch die von Bray, Journ. Phys. Chem. 7 (1903), untersuchte Reaktion: $\text{ClO}_3' + \text{Cl}' + \text{J}'$, für welche der Genannte die kinetische Gleichung fand: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{ClO}_3') \cdot (\text{Cl}') \cdot (\text{H}')^2$.

³ Bray, Zeitschr. phys. Chem., Bd. 54 (1906).

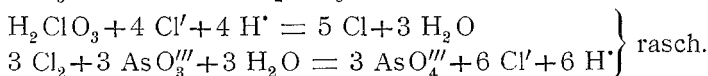
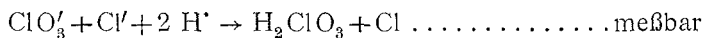
Schwefelsäure, erhielt er Lösungen, die lange farblos blieben und ihren Oxydationswert nur sehr langsam änderten. Da nun arsenige Säure mit Cl_2 und HClO rasch, mit ClO_2 nach seinen Erfahrungen aber langsam reagiert, so folgt aus der Beständigkeit des Oxydationswertes, daß sich chlorige Säure in H_2SO_4 -Lösung mit Arsenit nicht oder nur sehr langsam umsetzt. Anderseits wiederum liefern Lösungen von HClO_3 und HClO_2 beim Ansäuern ClO_2 , welcher Vorgang durch Cl' —, H' — und ClO_3' -Ion sehr beschleunigt wird: es hätte also im Bereich der durchgeführten Messungen ClO_2 sich nachweisen lassen müssen, was nicht der Fall war.

Daß unter gewissen Verhältnissen, und zwar mit steigender Chlorionkonzentration die gebildete Menge an Chlordioxyd immer geringer und bei hohen Chloridkonzentrationen minimal wird, hat schon Schacherl¹ und auch Bray² gefunden.

Luther und Mc. Dougall³ geben für die Chlorsäurereduktion in stark HCl saurer Lösung folgende Teilvorgänge an:



Bei großer Chloridkonzentration überwiegt Vorgang III, bei geringer Vorgang II. Unter Berücksichtigung, daß bei der untersuchten Chlorat—Arsenitreaktion der primäre Verlauf kein Gleichgewicht darstellen kann, könnte man für die genannte Reaktion nachstehenden Mechanismus vielleicht als den wahrscheinlichsten annehmen:



Dabei wurde stillschweigend angenommen, daß die Reaktion $\text{H}_2\text{ClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ im gegebenen Falle während des Messungsbereiches keinen nennenswerten Betrag einnimmt.

Zusammenfassung.

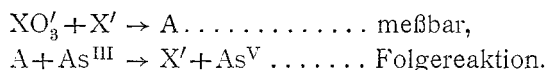
Der zeitliche Verlauf der Chlorat- und Jodatreduktion durch arsenige Säure wurde untersucht und gefunden, daß sie Beispiele gekoppelter Vorgänge darstellen. Die in beiden Fällen konstatierte Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

¹ Liebig, Ann., Bd. 182 (1876).

² Bray, l. c.; siehe dagegen Luther und Dougall, Zeitschr. phys. Chem. 62.

³ Ebenda.

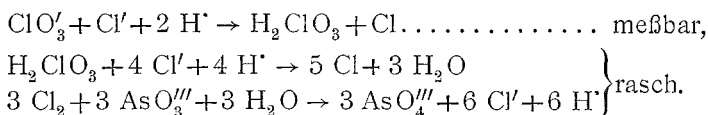
der arsenigen Säure konnte durch kinetische Messungen damit begründet werden, das als primärer gemessener Vorgang die Halogenatreduktion durch Halogenid vor sich geht, an welcher sich in rascher Folgereaktion die Arsenitoxydation anschließt, nach dem allgemeinen Koppelungsschema:



Die Arsenitoxydation durch Jodsäure verläuft unter starker Anfangsbeschleunigung; der hierbei wirksame Stoff ist das während der Reaktion entstehende Jodion.

Als wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus könnte man annehmen:

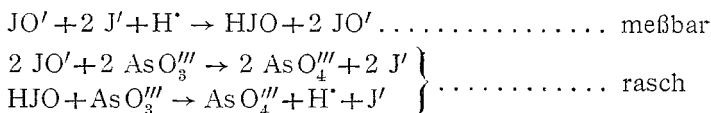
I. Für die Chloratreduktion:



Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion: Chlorsäure—Arsenit nicht unter Anfangsbeschleunigung, da die gleich zu Beginn der Untersuchungen im Reaktionsgemisch vorhandenen Chloridmengen bereits so groß sind, daß ein katalytischer Einfluß der sich im Verlauf des Vorganges noch bildenden Chlorionen nicht mehr zur Geltung kommen kann. Immerhin kann aber angenommen werden, daß wenn die Chloratreduktion bei geringer Chloridkonzentration hinreichend rasch verlaufen würde, unter diesen Bedingungen eine Anfangsbeschleunigung durch Cl' -Ion auch zu beobachten sein würde. Unter dieser Voraussetzung gilt dann für die Chloratreduktion durch dreiwertiges Arsen die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (\text{S})^x (\text{Cl}')] (\text{ClO}_3') \dots\dots\dots a)$$

II. Für die Jodatreduktion:



und für die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (\text{J}')^2] (\text{JO}_3') (\text{H}') \dots\dots\dots b)$$

Zur Vervollständigung sei noch die Geschwindigkeitsgleichung der Bromat—Arsenitreaktion angeführt, wie sie sich aus den Resultaten Schilows ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (\text{Br}')] (\text{BrO}_3') \dots\dots\dots c);$$

über die Wirkung der H^+ -Ionen hat der genannte Autor keine Versuche angestellt, weshalb die Säurewirkung in dieser Gleichung nicht berücksichtigt werden konnte.

Das Bild dieser drei Geschwindigkeitsgleichungen ist also das gleiche; die Ausnahme im Potenzexponenten der Katalysatorkonzentration in Gleichung *b*) ist dieselbe, wie sie sich in der von Dushmann untersuchten Jodat—Jodidreaktion gegenüber den Reaktionen: Chlorat—Chlorid und Bromat—Bromid erweist.

Während die Halogenatreduktion durch Nitrit eine Ausnahme bezüglich der Bromsäure aufweist, kann eine solche für die Chlor-, Brom- und Jodsäurereduktion durch arsenige Säure nicht konstatiert werden, indem für alle diese drei Sauerstoffsäuren das bereits angegebene allgemeine Koppelungsschema gilt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1920 bis Juli 1921 durchgeführt; es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer und Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. C. Frenzel für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Wohlwollen und fördernde Interesse an dieser Stelle nochmals meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.