Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure.

Von

WILLIAM BRAY.

Eine eingehende Untersuchung der Chlorsauerstoffverbindungen,¹ besonders des ClO_2 , führte zum Ergebnis, daß viele Reaktionen dieses Stoffes unter dem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden können, daß primär aus ClO_2 bei der Reduktion das Chlorit ClO_2' , bezw. die chlorige Säure ClO_2H entsteht. Eine Reihe anderer Reaktionen liefs sich bisher nicht so einfach deuten; dies noch nicht abgerundete Beobachtungsmaterial ist aber in verschiedenen Hinsichten interessant genug, um eine Veröffentlichung desselben berechtigt erscheinen zu lassen.

Was die Gewinnung und die Eigenschaften des ClO_2 betrifft, so sei auf die schon erwähnte ausführliche Mitteilung hingewiesen, ein gleiches gilt vom historischen Rückblick. Nur die analytischen Methoden mögen auch an dieser Stelle kurz beschrieben werden, da sie zum Verständnis des Folgenden unumgänglich notwendig sind.

§ I. Analytische Methoden.

Da das ClO_2 in wässriger Lösung einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und daher beim Aufsaugen in die Pipette stark verdunstet, so sind die obersten Schichten stets zu verdünnt. Um die Fehler, die bei konzentrierten Lösungen hierdurch bedingt werden, zu vermeiden, wurden Pipetten verwandt, wie sie JAKOWKIN² empfohlen hat, nämlich solche, bei denen die verdünnten oberen Schichten durch einen Dreiweghahn in der Pipette zurückgehalten werden. Die Titration der konzentrierten Lösungen wurde mit einer kleinen,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

² *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 626.

rasch ausfließenden Pipette dieser Art ausgeführt, deren Inhalt unterhalb des Hahnes 2.62 ccm betrug. Beim Entleeren wurde die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit getaucht, und nach dem Ausfließen wurde sie (unterhalb des Hahnes) mit Wasser nachgespült. Wegen letzteren Verfahrens und der Kleinheit der Pipette wurde sie als Aufnahmepipette mit Quecksilber kalibriert.

Die Stoffe, deren Bestimmung in Frage kam, waren ClO_2 , Cl_2 , ClO_3' , ClO_2' , ClO' , Cl' , OH' und H' . Von diesen kommt in Lösungen, die HCl enthalten — und um solche handelt es sich bei den Ausgangslösungen immer — ClO' nicht in Betracht, da es mit HCl schnell nach der Gleichung:

reagiert.

Wie es mit alkalischen Lösungen steht, in denen Hypochloritbildung zu berücksichtigen ist, wird an Ort und Stelle besprochen werden.

ClO_2 und Cl_2 konnten durch ihre Flüchtigkeit von den anderen Stoffen getrennt werden. Es wurde so verfahren, daß ein Stickstoff- (oder Luft-)strom durch die zu analysierende Lösung und dann durch eine Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet wurde. Da durch den Gasstrom ausgeschiedenes J mitgenommen werden konnte, war eine zweite mit JK gefüllte Flasche hinter die erste geschaltet, die etwas Thiosulfat enthielt. Man muß immer kleine Mengen der Lösung auf ihren Gehalt an ClO_2 und Cl_2 prüfen, und die Gase durch den Luftstrom vollständig entfernen, weil man sonst wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Gase falsche Werte erhält.

ClO_2 und Cl_2 lassen sich am besten derart nebeneinander bestimmen, daß man ihr Gemisch einmal in saurer, das andere Mal in neutraler Lösung mit JK reagieren läßt. Die Bestimmung des in saurer Lösung abgeschiedenen Jods, die als „Jodtitration“ bezeichnet wird, wurde in der Weise ausgeführt, daß zu 50 ccm einer 0.1—0.2 normalen Jodkaliumlösung zunächst eine gemessene Menge der fraglichen Lösung und hierauf 3—5 ccm 2-normaler Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Nach drei Minuten wurde dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (meist mit 0.1 norm.) titriert. Das Warten war nötig, weil die letzten Stadien der Reaktion nicht unmerklich rasch verliefen und weil beim allzu frühzeitigen Hinzufügen des Thiosulfats ein Teil desselben zu Sulfat oxydiert werden würde.

Vermeidet man diese Fehler, so lassen sich ClO_2 -Lösungen sicher bestimmen, unabhängig von der Konzentration der benutzten Reagentien und von der Mischungsfolge. Es verläuft also die Reaktion:

anscheinend ohne von störenden Nebenreaktionen begleitet zu sein.

Die Bestimmung des ClO_2 neben Cl_2 beruht nun darauf, daß in neutraler Lösung ClO_2 nur ungefähr ein Fünftel von dem Jod in Freiheit setzt, das in saurer Lösung abgeschieden wird. Während Cl_2 in beiden Fällen nach der Gleichung:

reagiert, reagiert ClO_2 in neutraler Lösung nach der Gleichung:

Die „Jodtitration“ verhält sich also zur „Jodtitration neutral“ für ClO_2 angenähert wie 5:1; genauer ergab sich 4.8:1; für Cl wie 1:1. Aus den beiden Gleichungen:

konnte die Konzentration der beiden Stoffe bestimmt werden, und zwar ist hier die Konzentration des ClO_2 in Molekülen, die des Cl_2 in g-Atomen im Liter gerechnet.

In einigen wenigen Fällen wurde statt dieses umständlichen Verfahrens einfach die auf ClO_2 und Cl_2 zu untersuchende Lösung zu einer verdünnten neutralen JK-Lösung gegeben und unmittelbar danach Natriumbikarbonat zugesetzt, um die Reaktion zwischen JO_3H und J' zu hemmen. Diese Methode ist nicht zu empfehlen, da die Reaktion $\text{JO}_3\text{H} + \text{J}'$ sehr rasch verläuft. Statt der Verhältniszahl 4.8 mußte wegen des so hervorgerufenen Fehlers eine kleinere (4.6—4.7) benutzt werden. Es war nicht zu umgehen, daß die Bikarbonatlösung erst nach der Zugabe der $\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$ -haltigen Flüssigkeit zugegossen wurde, man durfte nicht etwa die letzte Lösung zu einer bikarbonathaltigen JK-Lösung fügen, sonst wirkt Cl_2 auf J' unter JO_3' -Bildung ein,¹ während bei nachträglichem Zusatz des Bikarbonats, das normal mit dem JK reagierende Cl_2 schon völlig zu Cl' reduziert worden ist.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) 463.

Abgesehen von diesen beiden flüchtigen Stoffen kommen noch ClO_3' , ClO_2' , Cl' und H' für die Analyse in Betracht. ClO_2' ergibt sich durch die Jodtitration; es zeigte sich, daß auch der Vorgang:

ohne störende Nebenvorgänge verläuft.

Zur Bestimmung des ClO_3' diene die „Ferrosulfattitration“, die sowohl für reine Chlorsäurelösungen, wie für Gemische $\text{HClO}_3 + \text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$, bezw. $\text{ClO}_3' + \text{ClO}_2' + \text{ClO}'$ in Anwendung kam. Falls es sich um reine Chlorsäurelösungen handelte, wurde die HClO_3 mit überschüssigem Ferrosulfat + konzentrierter Schwefelsäure (unter Kohlensäure) einige Minuten bei 100° behandelt. Nach dem Abkühlen unter CO_2 wurde das überschüssige Ferrosulfat in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. In den anderen Fällen wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt (um Verlust an ClO_2 zu vermeiden) und dann wie oben behandelt. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Ferrosulfat verläuft praktisch momentan, ist aber für die Bestimmung von ClO_2 nicht brauchbar, weil ClO_3H dabei entsteht.¹

Die Differenz der Ferrosulfat- und der Jodtitration ergab die Chlorsäurekonzentration; hatte man das ClO_2 (ev. + Cl_2) mittels eines Luftstroms entfernt, so ergab die Ferrosulfattitration unmittelbar die ClO_3H -Konzentration. Schließlich konnte man letztere auch dadurch feststellen, daß man die Cl' -Konzentration von der H' -Konzentration abzog. Erstere wurde mit AgNO_3 (mit K_2CrO_4 als Indikator) in neutraler Lösung bestimmt; verdünnte Säuren wurden mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge titriert. Die Versuche lehrten, daß die Säuretitration (nach Entfernen des ClO_2 und Cl_2) gleich der Summe der Cl' - und der Ferrosulfattitration war, ein Zeichen, daß nur diese zwei Säuren, HCl und HClO_3 , vorhanden waren. Dies war vor allem auch deshalb wichtig, weil es Reaktionen des ClO_2 (z. B. die Zersetzung) zu verfolgen erlaubte, ohne daß man auf Bestimmung der Oxydationswerte zu verschiedenen Zeiten angewiesen gewesen wäre; letzteres Verfahren hätte wegen der Flüchtigkeit des ClO_2 zu ungenauen Ergebnissen geführt.

Was weitere Einzelheiten (Beleganalysen usw.) betrifft, so muß bezüglich dieser auf die schon erwähnte Abhandlung² verwiesen werden.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

² *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

§ II. Über die Zersetzung von ClO_2 -Lösungen.

1. Zersetzung einer reinen ClO_2 -Lösung.

Es wurde gleich bei den ersten Versuchen mit ClO_2 gefunden, daß die Lösungen desselben nicht so unbeständig waren, wie früher angenommen worden ist. Die Zersetzung wird bekanntlich durch Licht und Wärme beschleunigt. Ich habe die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 0° im Dunkeln gemessen, und habe ferner den Einfluß der Reaktionsprodukte und verschiedener Katalysatoren bestimmt. Die ClO_2 -Lösung wurde in zugeschmolzenen Rohren aufbewahrt und nach der gewünschten Zeit in der oben beschriebenen Weise auf die verschiedenen möglichen Stoffe untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit einer reinen ClO_2 -Lösung praktisch gleich Null ist, wie folgende Versuche zeigen. Die Anfangskonzentration des Chlordioxyds und der Salzsäure-Verunreinigung, und das Verhältnis der entstandenen HClO_3 zu der entstandenen HCl „ $\left(\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}\right)$ “ sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Zersetzung bei 0° im Dunkeln.

	ClO_2 - Konzentr. in Molen	HCl - Konzentr. in Molen	Zeit in Wochen	Zer- setzung in %	Entstandene $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$
a)	0.155	0.0011	7	0.6	2.0
b)	0.114	0.0010	5	3.4	3.0
c)	0.222	0.0020	6	2	2.2

Diese langsame Zersetzung wurde auch für einige andere Lösungen beobachtet. Das Mittel für das Verhältnis $\left(\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}\right)$ war etwa 3.0. Der niedrige Wert dieses Verhältnisses und der unregelmäßige Verlauf der Zersetzung zeigten, daß andere als die an anderer Stelle¹ beschriebene Reaktion:

welche durch Chlorion beschleunigt wurde, stattfinden.

Der Zweck der folgenden Versuche war, jede Reaktion für sich zu isolieren und zu untersuchen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

2. Der Einfluß der Reaktionsprodukte.

Wie schon angegeben, wird die Zersetzung durch Chlorion beschleunigt und erfolgt bei Überschuß von Cl^- quantitativ nach der Gleichung:

Die Anwesenheit von Kaliumchlorat hat nur wenig Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. In einer 0.28 Mol. ClO_2 -Lösung, welche 0.167 Mol. in bezug auf ClO_3^- und 0.0014 Mol. auf HCl war, hatte sich in fünf Wochen nur 3.8% zersetzt.

Das Verhältnis $\left(\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}\right)$ war 2.7.

Der Einfluß des H^+ -Ions ist praktisch null. In einer Probe der Lösung (a), Tabelle 1, welche $\frac{1}{40}$ normal in bezug auf Schwefelsäure war, hatte sich in sieben Wochen nur 0.8% zersetzt $\left(\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}} = 2.0\right)$.

Die Anwesenheit von Chlor beschleunigt die Zersetzung. Für nicht zu kleine Mengen von Chlor wurde das Verhältnis $\left(\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}\right)$ annähernd = 1 gefunden. Die Untersuchungen werde ich weiter unten beschreiben. Die Reaktion findet nach dem Schema statt:

Die Untersuchung der Reaktion zwischen HClO_3 und HCl zeigte, daß die Reaktion eine umkehrbare ist (§ V).

3. Einfluß von platinisiertem Platin.

Bei Anwesenheit von platinisiertem Platin findet dieselbe Reaktion statt, wie bei Anwesenheit von Chlorion; nämlich:

50 ccm einer 0.122 Mol., nach der REYCHLERSchen² Methode hergestellten ClO_2 -Lösung — diese sind stets etwas chlor-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

² *Bull. soc. chim.* **25** (1901), 659. Diese ClO_2 -Lösungen werden durch Einwirkung von Kaliumchlorat auf Schwefelsäure hergestellt und enthalten, wie an anderer Stelle (*Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck) gezeigt wurde, immer Cl_2 . So oft im folgenden Lösungen dieser Art benutzt wurden, ist dies durch ein R gekennzeichnet worden.

haltig — wurden in Berührung mit einem Stück platinieren Platin von 2 ccm Oberfläche in 5 Monaten im Dunkeln bei Zimmertemperatur vollständig zersetzt. Eine Sauerstoffbildung wurde nicht beobachtet. Das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ war = 4.18. Dieser niedrige Wert (anstatt 5) beruht offenbar auf der Anwesenheit von Chlor in der Lösung. Die Reaktion:

wird ebenfalls durch Pt^1 und ClO_2 (s. w. u.) beschleunigt, und da die resultierende Lösung kein Cl_2 mehr enthielt, mußte die Umwandlung nach diesem Schema eine praktisch vollständige gewesen sein. Hierdurch wird das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ verringert und zwar braucht man nur eine Chlorverunreinigung von 4 Verbindungsgewichten Chlor auf 100 Mol. ClO_2 anzunehmen, damit das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ von 5 auf 4.20 sinkt; in den nach der Methode von REYCHLER hergestellten Lösungen kann sogar noch mehr Chlor enthalten sein. Es darf deshalb als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß eine reine Lösung in Gegenwart von Platin nach der oben angegebenen Gleichung sich zersetzen wird.

4. Einfluß von Kupfersulfat und Eisenalaun.

Zusätze von CuSO_4 und von Eisenalaun hatten kleine beschleunigende Wirkungen. Die Zersetzung ist ebenso wie die gewöhnliche (Tabelle 1) keine stöchiometrische.

5. Einfluß der Temperatur.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt zu mit steigender Temperatur. Sie ist unregelmäßig und wurde nur in bezug auf Sauerstoffbildung untersucht. Diese wurde in meßbarem Betrage bei 60° (im Dunkeln) in zwei Tagen nicht beobachtet, wohl aber entstand viel Sauerstoff bei 100°; es folgt daraus, daß die Reaktion, in welcher Sauerstoff gebildet wird, einen sehr großen Temperaturkoeffizienten besitzt. Folgende Versuche zeigen, daß diese Reaktion eine einfache Zersetzung in Chlor und Sauerstoff ist.

¹ SIRE, *Zeitschr. f. Elektroch.* 11 (1905), 261.

6. Die Reaktion $\text{ClO}_2 = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{O}_2$.

Die Reaktion findet, wie oben erwähnt, im Dunkeln bei 100° rasch statt. Chlorsäure und Salzsäure werden auch gebildet; aus dem Verlauf der Reaktion konnte leicht bewiesen werden, daß diese Säuren in Folgereaktionen entstehen und daß die primäre Reaktion die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff war.

Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt und die Konzentrationen der Säuren in der Weise bestimmt, wie es in § I beschrieben ist. Der Sauerstoff ist nicht gemessen worden; beim Öffnen des Rohres entwichen immer etwas Chlordioxyd und Chlor. Das Verhältnis zwischen Chlordioxyd und Chlor in der Lösung (nach Abkühlen) wurde aus dem Verhältnis der beiden Jodtitrationen annähernd festgestellt. Zur Kontrolle wurde die ursprüngliche ClO_2 -Konzentration aus den analytischen Resultaten berechnet. Wegen des Verlustes an ClO_2 und Chlor mußte diese berechnete Konzentration immer kleiner sein als die theoretische. Das Gegenteil würde bedeuten, daß eine zu hohe Konzentration für Chlor angenommen worden war.

Um die etwas komplizierte Berechnung der Versuchsergebnisse klar zu machen, ist sie für den ersten Versuch im einzelnen angegeben.

In der Tabelle sind alle Konzentrationen als Mole pro Liter angeführt, nur der Wert der Jodtitration ist in Oxydationswerten notiert, da durch sie zwei Stoffe (Cl_2 und ClO_2) bestimmt werden. Die Gesamtsäurekonzentration, die deshalb weniger genau war, weil die Säure mit dem Glas reagierte, wurde nur zur Kontrolle der Einzelbestimmungen des Cl' und des ClO_3' ausgeführt.

Tabelle 2.

Zersetzung einer ClO_2 -Lösung bei 100° im Dunkeln.

	am Anfang	nach 2 Stdn.	
ClO_2 -Menge	0.116 Mol.	—	
(Jodtitration)	0.578 äquiv.	0.231 äquiv.)	
<u>Jodtitration</u>			
Verhältnis <u>Jodtitr. neutral</u>	4.7	2.33	
Nach Entfernen der Gase			Entstandene Menge
HClO_3 -Menge	0.00585 Mol.	0.01525 Mol.	0.0094 Mol.
HCl -Menge	0.00165 „	0.0089 „	0.00725 „
H' -Menge	0.0075 „	0.023 „	0.0166 Mol.

Aus diesen Zahlen läßt sich berechnen, daß etwa 60% des ursprünglichen ClO_2 in Chlor umgesetzt worden ist; da 30% unzer-
setzt geblieben sind, folgt, daß etwa 85% ClO_2 in Cl_2 und O_2 zer-
fallen sind. Da das Verhältnis der entstandenen Säuren $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$
nur 1.3 ist, während es bei der Zersetzung von ClO_2 5 hätte sein
müssen, so folgt daraus, daß Cl_2 mit zur Bildung der Säuren beizu-
tragen hat.

Da ferner nur 8% des ursprünglichen ClO_2 (soviel berechnet
sich, wenn man das mitreagierende Cl_2 berücksichtigt) in die Säuren
sich umgesetzt haben, so ergibt sich daraus, daß die Reaktion nur
eine kleine Rolle spielt, möglicherweise nur als eine Folgereaktion.

Folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick, welche ClO_2 -
Mengen zur Bildung der gefundenen Reaktionsprodukte erforder-
lich sind:

Gefundene Menge		Entspr. ClO_2 -Menge
ClO_2	0.0356 Mol.	0.0356 Mol.
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$	0.053 „	0.053 „
Säure	0.0166 „	0.0166 „
		0.105 Mol. anstatt 0.116,

so daß 0.011 ClO_2 durch Entweichen verloren gingen.

(S. Tabelle 3, S. 226.)

Aus diesen Resultaten folgt zunächst, daß die Zersetzung von
 ClO_2 in Cl_2 und O_2 die vorwiegende Reaktion ist; aber sie ist auch
wahrscheinlich die primäre. Dafür spricht vor allem, daß die sich
bildenden Säuremengen mit der Zeit wachsen. Denn da das Ver-
hältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ weder dem bei der Zersetzung des ClO_2 allein, noch
des Cl_2 allein entspricht, läßt sich das Anwachsen nur so erklären,
daß das ClO_2 mit dem Cl_2 in einer Folgereaktion reagiert. Da
 ClO_2 und Cl_2 allein in Lösung relativ beständige Stoffe sind, beide
zusammen aber nicht, so läßt sich vermuten, daß eine Reaktion
zwischen beiden vorhanden ist. Dies wurde schon oben erwähnt
und im folgenden untersucht. Es soll nur noch auf die auffallende
Tatsache aufmerksam gemacht werden, daß das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$
von einem 1 übersteigenden Wert beim Verlauf der Reaktion unter
1 sinkt. Ob die Zersetzung des ClO_2 in Cl_2 und O_2 in der Gas-

Tabelle 3.

Zersetzung einer ClO_2 -Lösung bei 100° im Dunkeln.

Experimentelle Resultate	Entstandene Mengen				
	am Anfang	Rohr 1,	Rohr 2,	Rohr 3,	Rohr 4
Zeit in Stunden	0	1	4	8	20
ClO_2 -Menge	0.127	—	—	—	— Mol.
Jodtitration	0.637	0.418	0.420	0.037	0.038 norm.
Verhältnis					
Jodtitration	4.7	3.83	3.82	1.07	1.10
Jodtitration neutr.					
HClO_3 -Menge	0.0030	0.0058	0.0066	0.0220	0.0261 Mol.
HCl -Menge	0.00185	0.0025	0.00388	0.0284	0.0343 „
H^+ -Menge	0.00485	0.0076 ¹	0.0099	0.0494	0.0510 „
Berechnungen:					
Verhältnis:	$\frac{\text{entstandene } \text{HClO}_3}{\text{entstandene } \text{HCl}}$	2.32	1.70	0.77	0.76
Die gefund. ClO_2 -Menge entspr.		0.078	0.078	0.001	0.001 Mol. ClO_2
Die gefund. Cl_2 -Menge entspr.		0.030	0.032	0.030	0.031 „
Die gefund. Säuremenge entspr.		0.008	0.010	0.050	0.060 „
Gefunden anstatt 0.127 Mol.		0.116	0.120	0.081	0.092 Mol. ClO_2
$\% \text{ des ursprüngl. } \text{ClO}_2, \text{ welches}$ $\text{mit Chlor reag. hat, um } \text{HClO}_3$ und HCl zu bilden		5.2	5.7	14.5	19.0 %
$\% \text{ des ursprüngl. } \text{ClO}_2, \text{ welches}$ $\text{sich in } \text{Cl}_2 \text{ und } \text{O}_2 \text{ zersetzt hat,}$ etwa		34	32	84	80 „
$\% \text{ des verschwundenen } \text{ClO}_2,$ $\text{welches sich in } \text{Cl}_2 \text{ und } \text{O}_2$ $\text{zersetzt hat, etwa}$		85	80	84	80 „

oder in der Flüssigkeitsphase sich vollzieht, war nicht zu entscheiden; wahrscheinlich tritt sie in beiden ein. Es muß noch erwähnt werden, daß der Vorgang unregelmäßig ist und die Versuche nicht reproduzierbar sind.

7. Die Reaktion $\text{ClO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + \text{HCl}$.

In folgenden Versuchen wurde die im Dunkeln verlaufende Zersetzung von Lösungen untersucht, welche ClO_2 und Chlor in verschiedenen Mengen enthielten. Die anfängliche Zusammensetzung jeder Lösung wurde aus den abgemessenen Mengen der ClO_2 und Cl_2 -Lösungen bestimmt und findet sich an der Spitze jeder Tabelle angegeben. Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen wurde auch nach der zweiten im § I beschriebenen Methode (direkte Be-

¹ Die gefundenen „Säuremengen“ waren immer zu klein. (Siehe oben.)

stimmung von ClO_2 und Cl_2 in der Ausgangslösung, Zugabe von Bikarbonat) zur Kontrolle festgestellt, und zeigte genügende Übereinstimmung.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt. Der Zweck der Messungen war den Quotient $\frac{\text{entstandene HClO}_3}{\text{entstandene HCl}}$ zu bestimmen, welcher in der letzten Kolonne angegeben ist.

Das Verhältnis zwischen den reagierenden Substanzen, Chlordioxyd und Chlor wurde zwischen 3:1 und 1:3 variiert. Eine Gasbildung konnte in keinem Versuch konstatiert werden.

(S. Tabellen 4, 5 u. 6, S. 228 u. 229.)

Diese experimentellen Resultate erlauben folgende Schlüsse:

a) Es findet eine Reaktion zwischen ClO_2 und Cl_2 statt, bei der fast gleiche Mengen Chlorsäure und Salzsäure entstehen. So lange das Verhältnis zwischen der Chlordioxyd- und Chlorkonzentration sich zwischen 1:3 und 3:1 bewegt, ändert sich bei nicht allzu hoher Temperatur das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ nur von 0.9 zu 1.1. Es handelt sich also um die Reaktion:

b) Eine Änderung der ClO_2 -Konzentration hat einen viel größeren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion als eine gleiche Änderung der Chlorkonzentration (vergl. Tabellen 5 u. 6).

c) Das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ ist am größten, wenn der ClO_2 -Überschuss am größten ist, wie es auch in der Zersetzung des ClO_2 bei 100° gefunden wurde.

d) Mindestens zwei andere Reaktionen müssen angenommen werden:

1. Um die Entstehung eines HClO_3 -Überschusses in dem letzten Versuch, Tabelle 5, zu erklären, kann man annehmen, daß die Reaktion:

durch das sich bildende Cl beschleunigt wird (siehe auch § IV).

2. Um die Entstehung eines HCl -Überschusses in Versuch 5, Tabelle 4 und in Tabelle 6 zu erklären, läßt sich vielleicht die Reaktion:

Tabelle 4.

Etwa äquivalente Mengen ClO_2 0.50 molar in 1 Liter
 Cl 0.44 äquiv „ „

Messungs-Nr.	Temperatur in °C	Zeit in Tagen	Jodtitration äquiv.	Jodtitration Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen				Verhältnis entstand. HClO_3 entstand. HCl
					Säure	Cl'	ClO'_3	ClO'_3 berech.	
1	18	0	0.291 ¹	3.2	5.47	1.72	3.7	3.75	
2	18	8	0.26 ¹	3.4	10.40	4.20	6.4	6.20	2.6 / 2.5 = 1.04
3	18	90	0.21 ¹	—	19.76	8.67	—	11.10	7.35/6.95 = 1.06
4	0	13	0.280	3.3	7.10	2.50	4.6	4.60	0.85/0.8 = 1.06
5	{ 0 60	{ 13 1	0.226	3.4	29.9	16.4	13.4	13.5	8.9 / 13.9 = 0.67

Tabelle 5.

ClO_2 -Überschüsse. $3 \text{ClO}_2 : 1 \text{Cl}$ Chlordioxyd 0.112 molar.
 Chlor 0.037 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in °C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen				Verhältnis entstand. HClO_3 entstand. HCl
					Säure	Cl'	ClO'_3	ClO'_3 berech.	
1	18	0	0.597	4.0	11.0	3.57	7.5	7.4	
2	18	4	0.572	—	19.7	7.7	12.1	12.0	4.6 / 4.1 = 1.12
3	18	39	0.401	—	60.2	26.7	34.1	33.5	26.6/23.1 = 1.15
4	18	111	0.250	—	104.7	38.0	—	66.7	59.3/34.4 = 1.72
5	18	112	0.250	4.8 ²	105.2	38.6	67.2	66.6	59.7/35.0 = 1.71
6	60	0.73	0.511	—	47.9	18.2	24.0	23.7	16.5/14.6 = 1.13
7	60	2.0	0.390	—	72.3	30.1	43.0	42.2	35.5/26.5 = 1.34

¹ Die Lösung wurde in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und Proben 1, 2 und 3 zur Analyse genommen.

² Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen in Versuch 5, Tabelle 5 und Versuch 3, Tabelle 6 wurde nach der ersten Methode durch Analysieren des Gases bestimmt. Die Tatsache, daß in Versuch 5, Tabelle 5, fast reines ClO_2 vorhanden ist, zeigt, daß die ClO_2 -Konzentration am Anfang größer als 0.112 Mol. und daß die Chlorkonzentration kleiner als 0.037 normal war.

Tabelle 6.

Chlorion-Überschüsse. ClO_2 0.044 molar.
Cl 0.13 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen				Verhältnis entstand. HClO_3 entstand. HCl
					Säure	Cl'	ClO'_3	ClO'_3 berech.	
1	18	0	0.351	2.1	6.3	3.1	3.2	3.2	
2	18	46	0.231	—	31.7	16.6	15.3	15.1	12.1/13.5 = 0.90
3	18	120	0.202	1.86 ¹	57.9	31.2	—	26.7	23.5/28.1 = 0.84
4	60	Std.n. 19	0.284	—	32.9	19.4	13.3	13.5	10.2/16.3 = 0.62
5	60	51	0.233	—	58.0	34.2	23.0	23.8	19.8/31.1 = 0.64

heranziehen.

e) Eine Temperaturerhöhung begünstigt die Salzsäurebildung. Tabellen 4 und 6, vergl. Versuch 3 mit Versuch 5. Tabelle 5, vergl. Versuch 5 mit 7.

Es ist merkwürdig, daß die Zersetzung von Cl_2 - und ClO_2 -Lösungen für sich allein sehr langsam verlaufende Vorgänge sind, während ein Zusatz von ClO_2 die Zersetzung einer Cl_2 -Lösung beschleunigt und umgekehrt. Dies macht es sehr unwahrscheinlich, daß es sich hier nur um diese zwei nebeneinander verlaufenden Vorgänge handelt, es spricht eher dafür, daß hier eine stöchiometrische Reaktion in Frage kommt, zumal die Geschwindigkeit bei Gleichheit der Cl_2 und ClO_2 -Menge ungefähr am größten ist und ferner das Verhältnis $\frac{\text{HClO}_3}{\text{HCl}}$ in einem weiten Bereich gleich 1 gefunden wurde. Am entschiedensten spricht aber für die Auffassung die Tatsache, daß die umgekehrte Reaktion zwischen HClO_3 und HCl bereits bekannt ist (siehe § V).

8. Der Einfluß des Sonnenlichtes.

Ich habe die Zersetzung im Sonnenlicht bisher nicht eingehend untersucht, möchte aber das anderweitig gewonnene Material im Anschluß an meine übrigen Versuche mit ein paar Worten disku-

¹ S. Note 2, S. 228.

tieren. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß ich, wegen der Lichtempfindlichkeit des ClO_2 , die auch in anderen Reaktionen zutage tritt, meine sämtlichen Versuche im Dunkeln ausgeführt habe.

Es ist bekannt, daß Licht eine stark beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung von ClO_2 -Gas und ClO_2 -Lösungen ausübt. POPPER¹ fand, daß sie eine vollständige war und nimmt in offenen Gefäßen (wobei also das Cl_2 entweichen kann) folgende Reaktion an:

Daß hier wirklich die Chloratbildung mit dem Lichteinfluß etwas zu tun hat, ist unwahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Auch trockenes ClO_2 -Gas zerfällt in Cl_2 und O_2 im Sonnenlicht;

2. der Zerfall von ClO_2 in Cl_2 und O_2 wurde bei höherer Temperatur von mir als der wahrscheinlich primäre Vorgang aufgefaßt, und die Wirkung des Lichtes und der Temperaturerhöhung geht in vielen Erscheinungen parallel;

3. Gelegenheit für Chloratbildung ist vorhanden, wenn ClO_2 und Cl_2 nebeneinander vorhanden sind;

4. daß POPPER in offenen Gefäßen nur wenig Cl' fand, hat wohl seinen Grund darin, daß dieses mit dem jedenfalls vorhandenen ClO' (dieses tritt, wie weiter unten ausgeführt ist, sehr wahrscheinlich auf, wenn HClO_3 und HCl entstehen) Cl_2 gibt, welches entweicht.

Demnach hat die reine Zersetzung in Cl_2 und O_2 das meiste für sich. POPPER hat die gleiche Reaktion im Licht in geschlossenen Gefäßen untersucht und gelangt hier zu der komplizierten Gleichung:

Diese Gleichung ist als vollständiger Ausdruck der Tatsachen nicht nur an und für sich unwahrscheinlich, weil sie so kompliziert ist, und weil die Menge der Reaktionsprodukte nur am Ende und nicht während des Verlaufes bestimmt wurden (was allein über die wirklich verlaufenden Vorgänge zu entscheiden erlaubt), sondern fordert auch im übrigen die gleiche Kritik heraus wie die oben genannte Gleichung.

¹ POPPER, *Lieb. Ann.* 227 (1884), 161; 231 (1885), 137.

Erwähnt mag noch werden, daß bei den POPPERSchen Versuchen auch die Reaktion $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ eine Rolle spielen kann.

9. Erörterung der möglichen Reaktionen.

Folgende Reaktionen sind also bei der Zersetzung von Chlordioxyd in Betracht zu ziehen:

- I. $\text{ClO}_2 = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{O}_2$
- II. $6\text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HClO}_3 + \text{HCl}$
- III. $\text{ClO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + \text{HCl}$
- IV. $3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + 5\text{HCl}$
- V. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Von diesen sind die ersten drei isoliert und für sich allein untersucht worden. II wird durch Chlorion und durch platinisiertes Platin beschleunigt; III ist die rascheste Reaktion, welche bei der Zersetzung einer ClO_2 -Chlorlösung im Dunkeln stattfindet. I findet bei höheren Temperaturen und wahrscheinlich im Sonnenlicht statt.

Reaktion IV wird wahrscheinlich durch platinisiertes Platin beschleunigt.¹ Es ist bekannt, daß sie auch in Anwesenheit von Silberion stattfindet; nach STAS entsteht zugleich AgClO_3 , AgCl und O_2 , was ich bestätigen konnte.

Reaktion V wird durch Licht beschleunigt, und ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Reaktion der unterchlorigen Säure $\text{HClO} = \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.² Die drei Reaktionen II—IV sind wahrscheinlich nicht voneinander unabhängig. Es ist bekannt, daß Cl_2 in Gleichgewicht mit HClO steht; von II ist an anderer Stelle³ gezeigt worden, daß sie bei Gegenwart von Cl' unter Bildung von HClO_2 und HClO verläuft und von III werden die gleichen Zwischenprodukte in § V als wahrscheinlich in Betracht gezogen werden. Man wird also eine gegenseitige Beeinflussung der drei Reaktionen zu erwarten haben.

§ III. Die Reaktion zwischen ClO_2 und OH -Ion.

Wie schon bekannt, können die Chloritlösungen durch die Reaktion zwischen ClO_2 und OH' hergestellt werden. Diese erfolgt nach der Gleichung:⁴

¹ SIRE, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 261.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 463.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

⁴ Wie schon die Gleichung erkennen läßt, handelt es sich um eine Reaktion des OH' ; deshalb verhalten sich allem Anschein nach NH_3 -Lösungen

Es wurde eine Reihe von Experimenten angestellt, um zunächst qualitativ den Einfluß der OH'-Konzentration festzustellen, die dann durch kinetische Versuche ergänzt wurden.

1. Die Reaktion mit Natrium-Bikarbonat-Lösungen.

Aus Versuchen von REYCHLER¹ mit Kaliumbikarbonatlösungen ging schon hervor, daß diese Reaktion nur sehr langsam verlaufen würde. Ich habe dies durch folgenden Versuch bestätigt: etwa 4 g festes Natriumbikarbonat wurde zu einer 0.15 mol. ClO_2 -Lösung, welche etwas Schwefelsäure enthielt, gegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und im Dunkeln bei 0° 7 Wochen lang gelassen. Eine merkliche Abnahme der Farbe liefs sich lange nicht konstatieren. Noch nach der genannten Zeit war die Lösung schwach gelb gefärbt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein starker Überdruck (CO_2) beobachtet.

Die Analysen ergaben folgende Resultate (Tabelle 7). Alle Versuche sind auf Mol. pro Liter umgerechnet worden; nur die Oxydationswerte mußten in Oxydations-(Normal-)Einheiten gegeben werden.

Tabelle 7.

Experimentelle Resultate	Am Anfang	Am Ende
Oxydationswert der Lösung (Jodtitration) .	0.750	0.2762 norm.
Nach Entfernen des Gases mit einem Luftstrom.		
Oxydationswert (Jodtitration)	0.0	0.2672 „
Oxydationswert (FeSO_4 -Titration)	0.0126	0.7135 „
AgNO_3 -Titration	0.0011	0.0033 Mol.

Die Berechnungen ergeben:

Unzersetztes ClO_2 nach der Reaktion . . .	0.0018 Mol.
Chlorat gebildet	0.0723 „
Chlorit gebildet	0.0668 „
Cl' -Ion	0.0022 „
	0.143 Mol.

Das gefundene „Gesamtchlor“ entspricht also einer . 0.143 Mol. ClO_2 -Lösung

Die ursprüngliche Lösung war 0.150 „

„Überschuß“ an Chlorat über Chlorit 0.0055 „

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{Überschuß an Chlorat}}{\text{Cl}'\text{-Ion gebildet}} = \frac{0.0055}{0.0022} = 2.5$$

im Dunkeln wie solche von NaOH und KOH; im Sonnenlicht tritt eine andere Reaktion auf: schneeweiße Nebel treten auf, die gelbe Farbe verschwindet viel rascher wie im Dunkeln; wieder ins Dunkle gebracht, lösen sich die Nebel schnell.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 54 (1906) (unter Druck).

Diese Resultate zeigen, daß nach 7 Wochen etwa 1.3% des Chlordioxyds noch unzersetzt geblieben war, und daß mehr als 93% nach obiger Gleichung reagiert hatten, um gleiche Mengen von ClO_3' und ClO_2' zu bilden.

Das übrige Dioxyd hat sich wahrscheinlich mit dem vorhandenen oder sich bildenden Cl_2 (eine geringe Zersetzung nach der Gleichung $2\text{ClO}_2 = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ findet stets statt) unter ClO_3' und Cl' -Erzeugung umgesetzt.

Die Differenz zwischen der ursprünglichen ClO_2 -Konzentration und der berechneten kann dadurch erklärt werden, daß etwas ClO_2 beim Einfüllen des Rohres verloren ging, und daß sich Natriumhypochlorit in kleinen Mengen gebildet hatte.

Der langsame Verlauf dieser Reaktion, welche mit Kalilauge in wenigen Stunden beendet wird, zeigt, daß die Geschwindigkeit von der OH' -Konzentration abhängig ist.

(Vergleiche die kinetischen Versuche unten.)

Es ist nicht ohne Bedeutung, daß ein Chlorit in einer Bikarbonat-Kohlensäurelösung beständig ist. Diese Tatsache machte es möglich, die Chloritstufe in den in der Einleitung erwähnten Reaktionen abzufangen. Im Vergleich mit den raschen Reaktionen, welche untersucht wurden, kam die langsame Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumbikarbonat nicht in Betracht.

Wie schon erwähnt, erleidet eine Lösung von chloriger Säure eine freiwillige Zersetzung und ist im allgemeinen eine sehr unbeständige Substanz. Eine ClO_2' -Ionenlösung bleibt dagegen monatelang unverändert. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, daß das Chlorit in der Bikarbonatlösung nur in der Form von ClO_2' -Ionen vorhanden ist. Dies würde bedeuten, daß chlorige Säure eine viel stärkere Säure ist als eine Bikarbonat-Kohlensäurelösung. Sie ist wahrscheinlich auch stärker als Kohlensäure selbst, da am Ende des Versuches viel CO_2 und wenig NaHCO_3 vorhanden war.

Dieser Schlufs wurde weiter noch bestätigt durch Versuche, in welchen Kohlensäure durch eine reine neutrale Chloritchloratlösung langsam geleitet wurde. Die mit CO_2 gesättigte Lösung erlitt in drei Stunden praktisch keine Zersetzung, und es entstand kein ClO_2 . War aber unterchlorige Säure vorhanden, so wurden die Lösungen schnell gelb, da die oben erwähnte Reaktion nach der Gleichung:

vor sich geht.

2. Kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen ClO_2 und Natronlauge.

Es war von Interesse, diese Reaktion zu verfolgen, weil möglicherweise ein hydrolytischer Vorgang der Form:

vorlag, der durch die Anwesenheit des OH -Ions beeinflusst werden mochte.

Die Versuche wurden im Dunkeln bei 0° angestellt und zwar mit sehr verdünnten Lösungen, um die Geschwindigkeit in meßbare Gebiete zu bringen und allzu starke Wärmeentwickelungen zu vermeiden. Es wurden kleine Mengen von ClO_2 -Lösung¹ mit überschüssiger, kohlensäurefreier NaOH (KAHLBAUM) vermischt, deren Gehalte nachträglich bestimmt wurden. Die anfängliche ClO_2 -Konzentration ergab sich aus der ClO_2' -Konzentration nach Beendigung der Reaktion und zwar war sie $\frac{10}{4}$ der letzteren, in Oxydationseinheiten gerechnet (vergl. REYCHLER). Diese und die in gewöhnlicher Weise bestimmte OH' -Konzentration finden sich an der Spitze der Tabelle. Es wurde in 300 ccm fassende Glasflaschen (mit Stöpseln) gearbeitet und die zu analysierende Flüssigkeitsmenge mit einer großen, rasch auslaufenden Pipette (meist 20 ccm) zu einer sauren JK-Lösung gegeben; das ausgeschiedene Jod wurde mit sehr verdünntem (0.01) Thiosulfat titriert; die Konzentration wird in den Tabellen in Mol. pro Liter angeführt.

Es sind nicht alle Versuche angeführt, sondern nur zwei typische ausführlich; für die anderen sind bloß die Anfangskonzentrationen und die Konstante gegeben. Wo OH' -Ion im Überschuß war, erwiesen sich die Versuchsergebnisse als reproduzierbar.

Es zeigte sich, daß der Vorgang nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(\text{ClO}_2)}{dt} = {}_3k(\text{ClO}_2)^2(\text{OH}')$$

verlief; wurde OH' konstant im Überschuß gehalten, so gilt $\frac{dx}{dt} = {}_2k(A-x)^2$, wo A die Anfangskonzentration des ClO_2 und ${}_2k = {}_3k(B-x)$, wo B die Anfangskonzentration des OH' bedeutet.

¹ Es wurden sowohl reine CO_2 -haltige Lösungen, wie die nach der Methode von REYCHLER hergestellten Cl_2 -haltigen verwendet.

Die integrierte Gleichung ist:

$${}_2k = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{(x_2 - x_1)}{(A - x_1)(A - x_2)}$$

wo die Indizes 1 und 2 auf je zwei aufeinander folgende Beobachtungen weisen, die miteinander kombiniert werden. Um zu zeigen, daß die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} {}_2.3 = {}_1k(A - x), \text{ integriert } {}_1k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

nicht gilt, sind die ${}_1k$ -Werte mit angegeben.

Tabelle 8.

(Versuch 2, Tabelle 10)		$A = 0.00360 \text{ Mol.}$ $B = 0.0596 \text{ „}$		
t	$(A - x) \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10^3$	${}_2k$	${}_3k = \frac{{}_2k}{B - x}$
0	(3.60)			
1	3.10			
6	2.43	21.0	17.8	305
12	1.91	17.5	18.6	321
20	1.47	14.1	19.1	333
36	0.96	11.5	22.6	396
50	0.73	8.3	23.0	405
80	0.43	7.6	32.2	589

Für die erste Hälfte der Reaktion ${}_2k = 18.5$ ${}_3k = 320$.

Tabelle 9.

(Versuch 7, Tabelle 11)		$A = 0.00304 \text{ Mol. (R)}$ $B = 0.0610 \text{ „}$		
t	$(A - x) \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10^3$	${}_2k$	${}_3k = \frac{{}_2k}{B - x}$
0	(3.04)			
1	2.52			
5	2.14	17.7	17.6	293
10	1.80	15.2	17.7	296
15	1.56	12.3	17.45	292
25	1.187	11.8	18.45	311
52	0.692	8.7	20.5	350
100	0.367	5.7	23.6	404

Für die erste Hälfte der Reaktion ist ${}_2k = 17.8$, ${}_3k = 295$.

Es ist klar, daß die Reaktion in erster Annäherung von der zweiten Ordnung in bezug auf Chlordioxyd ist. Der Gang des ${}_2k$ wird erheblich, erst nachdem sich 70 bis 80 % des Chlordioxyds umgewandelt haben, ${}_1k$ dagegen zeigt einen Gang von Anfang an.

Folgende Tabellen geben die Werte der „Konstanten“. ${}_1k \times 10^3$, ${}_2k$ und ihren Gang für verschiedene Versuchsreihen. Werte nach einer Umwandlung von 80 % sind nicht berücksichtigt. Die Mittelwerte von ${}_2k$ und ${}_3k$ (in den letzten zwei Spalten) sind für die erste Hälfte der Reaktion berechnet. Die folgenden Tabellen lassen ferner noch den Einfluß von Chlor-, Chlorion-, Chlorationzusätzen und der Temperatur erkennen.

Tabelle 10.

Versuche mit reinen Chlordioxydlösungen.

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10^3$	${}_2k$	Mittelwerte	
					${}_2k$	${}_3k$
1	1.70	20.1	35—24	76 (steigt)	76	380
2	3.60	59.8	21—8	18—23	18.5	320
3	1.86	38.0	8—4	12—16	14	370
4	5.50	17.0	24—3	4.9—3.8	4.8	310

Tabelle 11.

Versuche mit chlorhaltigen Lösungen (R).

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10^3$	${}_2k$	Mittelwerte	
					${}_2k$	${}_3k$
5	2.80	202	42—22	63—83	63	310
6	1.87	62		19—23	21	340
7	3.04	61	17—6	17.6—22	17.6	290
8	3.20	60	17—6	16—18	17	285
9	2.55	36	10—5	10—12	10.4	290
10	2.50	18	5—2	5.6	5.6	330
						310

Tabelle 12.

Einfluß von Chlor; zugegebenes Chlor 0.00006 norm.

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10$	${}_2k$	Mittelwerte		Vergleiche
					${}_2k$	${}_3k$	
11	3.46	60	21—7	17—23	18.8	320	Nr. 2
12	3.02 (R)	60	16—5	17—20	17.5	300	„ 7

Tabelle 13.

Einfluß von Cl⁻ und ClO₃⁻.

Versuch 13. NaCl 1.0 Mol.

„ 14. NaClO₃ 0.5 „

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10_3$	${}_2k$	Mittelwerte		Vergleiche
					${}_2k$	${}_3k$	
13	3.30 (R)	60.0	19—7	20—25	21	360	Nr. 7
14	3.10 (R)	58.6	21—9	25—33	26	450	(Titration nicht mehr sehr genau)

Tabelle 14.

Einfluss der Temperatur.						
Temperatur = 19°.				Mittelwerte		
Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10$	${}_2k$	${}_2k$	${}_3k$
15	3.12 (R)	60.6	48—18	51—60	54	920
16	3.13 (R)	58.6	46—22	52—80	56.0	980

Berechneter Temperaturkoeffizient $\frac{{}_3k_{T+10}}{{}_3k_T} = (\text{ungefähr}) 1.81.$

Es folgt aus diesen Resultaten, daß die Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit überschüssigen Alkalis streng proportional der ersten Potenz der OH'-Konzentration und annähernd proportional der zweiten Potenz der ClO₂-Konzentration ist. Die Anwesenheit kleiner Hypochloritmengen hat keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Da die sehr konzentrierten Cl'- und ClO₃'-Lösungen nur eine kleine beschleunigende Wirkung zeigen, können diese Ionen in verdünnter Lösung nur einen verschwindend kleinen Einfluss haben. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist etwas größer als 1.8.

Die Zunahme der Konstanten ${}_2k$ und ${}_3k$ während eines Versuches, und besonders die starke Zunahme in den letzten Messungen bedeutet, daß in einer sehr verdünnten ClO₂-Lösung die Reaktion eine größere Geschwindigkeit hat, als der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = {}_3K(A-x)^2(B-x) \text{ entspricht.}$$

In der Tat zeigen die Resultate, daß die Konstanten (${}_3k$) in den verschiedenen Versuchen zunehmen, je stärker die Anfangskonzentrationen (A) abnehmen. Es wurde versucht, diesen Einfluss zu verfolgen und zu dem Zweck Versuche mit kleinen annähernd äquivalenten Mengen von ClO₂ und OH' angestellt; hier mußte die Reaktionsordnung niedriger als 3 und die Konstante höher als 300 gefunden werden. Dies war der Fall (zwei Versuche ergaben etwa 600), aber die Versuche ließen sich so schlecht reproduzieren, daß auf sie nicht näher eingegangen werden soll.

Schließlich mag kurz der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktion besprochen werden; primär dürfte wohl der Vorgang $2\text{ClO}_2 + \text{OH}' = \text{ClO}_3' + \text{HClO}_2$ statthaben, an den sich die rasche Folgereaktion $\text{HClO}_2 + \text{OH}' = \text{ClO}_2' + \text{H}_2\text{O}$ anschließt; die Bruttogleichung ist dann:

Die Mitwirkung des OH' ist kein Beweis gegen, aber auch kein Beweis für die Existenz des hydrolytischen Gleichgewichtes:

§ IV. Die Zersetzung einer sauren Chlorat-Chloritlösung.

1. Gründe für die Existenz des Gleichgewichtes $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + \text{HClO}_2$.

Die Zersetzung einer angesäuerten Chlorat-Chloritlösung wurde untersucht, um einen positiven Beweis für die Existenz des Gleichgewichtes:

zu erbringen.

Bis jetzt ist dies Gleichgewicht aus folgenden Gründen als etwas Selbstverständliches betrachtet worden:

a) Gleiche Mengen von Chlorit und Chlorat entstehen in der Reaktion zwischen ClO_2 und OH' -Ion und beim Ansäuern einer Chlorat-Chloritlösung wird die Flüssigkeit gelb: ein Zeichen, daß ClO_2 jedenfalls vorhanden ist.

b) Die Analogie mit Stickstoffperoxyd.¹

Zu diesen können als Resultate meiner Untersuchungen folgende hinzugefügt werden.

c) Die Geschwindigkeit der Bildung von ClO_2 in einer sauren Chlorit-Chloratlösung wird durch Zusatz von Kaliumchlorat oder von Schwefelsäure beschleunigt und ist größer in einer konzentrierten Chloritlösung, als in einer verdünnten. Auf Grund der Untersuchung des Verlaufes der Reaktion zwischen ClO_2 und OH' (§ III) ist folgende kinetische Gleichung zu erwarten:

$$\frac{d(\text{ClO}_2)}{dt} = K(\text{ClO}_3')(\text{ClO}_2')(\text{H}'),$$

mit der der obenerwähnte Einfluß von ClO_3' , H' und ClO_2' qualitativ übereinstimmt.

d) Der anderen Ortes² besprochene Umstand, daß ClO_2 sich dem Cl_2 auffallend analog verhält.

¹ Siehe *Gilberts Ann.* 52 (1816), 197. Nachschrift.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

Es mag noch erwähnt werden, daß OECHSLI¹ zur Erklärung der Bildung von ClO_2 aus ClO_3H und konzentrierter Schwefelsäure eine primäre Bildung von chloriger Säure mit der Folgereaktion:

angenommen hat.

2. Gegengründe.

Das nähere Eingehen auf diese Beweisgründe und die Untersuchung der Zersetzung von Chlorit-Chloratlösungen lehrten aber, daß, mit der möglichen Ausnahme (c), keiner dieser Beweisgründe Stich hält.

Es finden andere Reaktionen statt, nicht bloß ClO_2 -Bildung. Chlor findet sich stets als Reaktionsprodukt, und die Chlorsäurekonzentration nimmt immer zu, anstatt ab. Mit anderen Worten scheint sich in einer wässrigen Lösung nur die chlorige Säure zu zersetzen, und die Entstehung von ClO_2 (a) ist deshalb kein Beweis, daß eine Reaktion zwischen Chlorsäure und chloriger Säure stattfindet.

Geht sie überhaupt vor sich, so kann sie nur eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzen, da in einer verdünnten Chlorigsäurelösung in Anwesenheit von Chlorsäure, praktisch kein ClO_2 in einer Stunde entstand. Die geringe Geschwindigkeit läßt sich nicht daraus erklären, daß man in der Nähe des Gleichgewichtes sich befindet, denn allmählich wurden trotzdem große Mengen von ClO_2 gebildet. Was Punkt (b) betrifft, so zeigt schon die Molekulargewichtsbestimmung, daß man die Analogie mit N_2O_4 nicht sehr weit treiben darf. Die zweifellos bestehende Analogie mit Cl_2 hält hier auch nicht Stich: denn gerade das für Cl_2 so charakteristische hydrolytische Gleichgewicht:

spielt bei ClO_2 in der analogen Form:

nicht die gleiche Rolle.

Positive Gründe gegen seine Existenz fanden sich nicht vor, wohl aber müssen die betreffenden Reaktionen im Vergleich zu anderen vorkommenden sehr langsam verlaufen.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 807.

3. Reaktionen zwischen HClO_3 und HClO_2 .

Es wurde schon erwähnt, daß in Lösungen von HClO_3 und HClO_2 beim Ansäuern mit H_2SO_4 ClO_2 -Bildung langsam erfolgt und durch Cl' , ClO' , ClO_3' , H' und wahrscheinlich ClO_2' und ferner durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Wie kompliziert die Zersetzung ist, ersieht man aus der ebenfalls schon genannten Tatsache, daß der Oxydationswert JK gegenüber ständig abnimmt, so daß eine ClO_3H -Bildung angenommen werden muß, und daß gleichzeitig Cl_2 und Cl' auftreten.

Der Zweck der nachfolgenden Versuche war, die verschiedenen Reaktionsprodukte ihrer Menge nach festzustellen, um daraus auf die wahrscheinlich stattfindenden Reaktionen schließen zu können.

Es wurden 10 ccm einer 0.082 mol. ClO_2' -Lösung, die die gleiche Chloratmenge enthielt und 0.024 n. bezüglich des OH' war, mit 10 ccm H_2O bzw. NaClO_3 , bzw. NaCl -Lösung und dann mit einer bekannten Menge (meistens 1 ccm) einer doppeltnormalen H_2SO_4 -Lösung vermischt. Die Lösungen wurden hierdurch sauer und der Säureüberschuß findet sich in der zweiten Spalte der Tabellen.

Da es notwendig war, die Gesamtmenge der entstehenden Reaktionsprodukte kennen zu lernen, wurden zur Analyse alle Gase (ClO_2 und Cl_2) aus den Lösungen durch einen ziemlich raschen Luftstrom entfernt und ohne Verlust in eine neutrale KJ-Lösung geleitet (vergl. § I). Das Verhältnis der Jodtitrationen gibt wie immer die relative Menge $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ auf ClO_2 (Spalte 9 der Tabellen) und daraus folgt die ClO_2H -Menge, die unter Bildung dieser beiden Gase sich zersetzt hat (dies ist „Jodtitration“, Spalte 6). Die unzersetzt gebliebene HClO_3 -Menge wurde durch eine Jodtitration der entgasten Lösung festgestellt (Spalte 4) und aus diesen und dem ursprünglichen Oxydationswert folgt die HClO_3 -Menge (Spalte 5). Alle Resultate sind in ccm 0.1 norm. Thiosulfatlösung ausgedrückt, deren Summe (Spalte 4, 5 und 6) den ursprünglichen Oxydationswert ergeben muß, nämlich 32.8 ccm Thiosulfat.

(S. Tabelle 15, S. 241.)

Die quantitativen Versuche bestätigen zunächst das qualitative Ergebnis bezüglich der Entstehung von ClO_2 , Cl_2 , HClO_3 und Cl' .

Alle Reaktionen, die man zur Erklärung der Cl_2 -Bildung heranziehen kann, liefern zu viel Cl_2 ; da es ausgeschlossen erscheint, daß Cl_2 in einer Folgereaktion verschwindet (die Reaktion mit ClO_2

Tabelle 15.

Die Zersetzung einer $\text{HClO}_2 - \text{HClO}_3$ -Lösung im Dunkeln.

Oxydationswert des $\text{ClO}_2' = 32.8$ ccm n/10 Thiosulfat.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ver- suchs- Nr.	Säurekonz. am Anfang (etwa)	Zeit in Minut.	Unzers. chlorig. Säure	Gebild. Chlors. (ber.)	Jod- titra- tion	Jod- titration neutr.	Ver- hält- nis	Cl- Gehalt auf 100 ClO_2
1	0.04 n.	30	20.4	4.2	8.20	1.92	4.27	16 %
2	0.08	60	10.9	8.1	13.75	3.10	4.43	11
3	0.08	70	20.0	4.8	7.86	1.81	4.34	13.5
4	0.08	150	14.3	6.7	11.75	2.70	4.35	13.5
								etwa 13.5
NaClO ₃ -Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.								
5	0.09	60	11.5	7.3	13.95	3.10	4.50	9
6	0.40	90	0.0	4.4	28.35	6.75	4.20	19
								etwa 14
NaCl-Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.								
7	0.09	—	—	—	10.95	2.47	4.43	11
8	0.09	60	0.1	2.1	30.60	6.82	4.49	9
9	0.18	45	0.4	2.5	29.50	6.40	4.61	6
								etwa 9

ist zu langsam), bleibt nur übrig anzunehmen, daß neben den chlorliefernden Reaktionen noch solche verlaufen, die nur ClO_2 geben. Zur Erklärung genügt also der Vorgang:

nicht, da er etwa 33% Cl_2 entstehen läßt, statt der 6—16%, die beobachtet wurden. Es könnte schliesslich jede chlorliefernde Reaktion als Nebenreaktion stattfinden und zwar in um so geringerem Betrage, je mehr Chlor sie liefert, so daß als einzige Forderung bestehen bleibt, daß jedenfalls eine Hauptzersetzung ClO_2 entstehen läßt, daß also auch die Reaktion:¹

von statten geht. Die Chloratbildung wird verständlich bei Annahme einer Reaktion:

¹ Möglicherweise spielt noch die Reaktion:

hierbei eine Rolle.

Was die beschleunigenden Einflüsse verschiedener Stoffe betrifft, so wird die Wirkung von ClO_3' , ClO_2' und H' durch Gleichung 2 einleuchtend. Nicht zu erklären auf Grund der bisher bekannten Tatsachen ist die Beschleunigung der ClO_2 -Bildung durch Cl' .

Weitere Aufklärung darf man nach diesen Vorversuchen von einer Untersuchung der Zersetzung reiner ClO_2H -Lösungen erhoffen, vor allem, wenn man die Reaktionen von reinem KClO_2 verfolgt; auch die Untersuchung der Reaktion zwischen HClO_3 und Oxalsäure bezw. Schwefelsäure dürfte weiter führen.

§ V. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.

1. Versuche Schacherls.

Bekanntlich entsteht in der Reaktion zwischen Chlorsäure und verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor. SCHACHERL¹ liefs Schwefelsäure auf Kaliumchlorat und Natrium- resp. Kaliumchlorid, einwirken und fand, als er die Chlormetallmenge verminderte, dafs der Chlordioxydgehalt des Gases sich allmählich vermehrte und dem Grenzfall von 2 Vol. ClO_2 : 1 Vol. Cl_2 sich näherte.

Tabelle 16.

Salzgemisch.	Volumverhältnis ClO_2 : Cl_2 .
1 Mol. KClO_3 : 5 Mol. NaCl	2 : 2.04
1 Mol. KClO_3 : 1 Mol. NaCl	2 : 1.99
2 Mol. KClO_3 : 1 Mol. NaCl	2 : 1.42
4 Mol. KClO_3 : 1 Mol. NaCl	2 : 1.20

Er hat den Schlufs gezogen, dafs die Grenzreaktion in sehr verdünnter Chloridlösung folgende sein würde:

Die entgegengesetzte Reaktion zwischen Chlor und Chlordioxyd ist oben (§ III, 7) beschrieben worden, so dafs die Möglichkeit eines Gleichgewichtes vorzuliegen schien.

2. Eigene Versuche.

Um diese Frage näher zu prüfen, habe ich zunächst zur Ergänzung die Ergebnisse SCHACHERLS durch folgende Versuche bestätigt.

¹ SCHACHERL, *Lieb. Ann.* 182 (1876), 193.

Bekannte Mengen von NaCl , NaClO_3 und H_2SO_4 -Lösungen wurden zusammengebracht und die langsam entstehenden Gase — Cl_2 und ClO_2 — mittels eines regelmässigen Luftstromes in eine neutrale Jodkaliumlösung eingeleitet. Aus dem Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen (in saurer und in neutraler Lösung) kann man ja den Chlorgehalt des Gases annähernd berechnen, (vergl. § I). Für ein Gas, welches gleiche Verbindungsgewichte von Chlor und ClO_2 enthält, müßte das Verhältnis der beiden Jodtitrationen etwa 2.9 betragen.

Um ein Gasgemisch zu erhalten, in dem Chlor und ClO_2 im selben Verhältnis vorhanden waren, in dem sie entstehen, um also Unterschiede in der Entweichungsgeschwindigkeit zu vermeiden, wurde der Gasstrom einige Zeit gehen gelassen, eher er in die JK-Lösung eingeleitet wurde und dann immer mehrere Messungen ohne Zwischenpausen ausgeführt.

Die Resultate einiger Messungen sind in den folgenden zwei Tabellen gegeben. Die „Jodtitration“ ist wie immer die gesamte Titration in saurer Lösung. Die Versuche in Tabelle 17 bei 20° bzw. (50° und 40°) wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt.

Tabelle 17.

Chlornatrium	0.2 Mol. — Zum Schluß 0.076 Mol.							
NaClO_3	2.0 „							
Schwefelsäure	4.0 normal							
Volum	40 ccm							
Temperatur in °	20	20	50	45	40	50	50	50
Zeit in Minuten	210	45	20	60	30	—	—	30
„Jodtitration“ ccm n/10 Thios.	30.8	6.3	17.5	—	18.7	10.6	8.85	12.05
Verhältnis der zwei Jodtitration	2.75	2.74	2.67	2.87	2.96	2.38	2.55	2.54

Tabelle 18.

NaCl	0.1 Mol.		
NaClO_3	3.0 „		
Schwefelsäure	4.0 norm.		
Temperatur in °	20	40	30
Zeit in Minuten	30	—	—
Jodtitration	3.80	54.1	12.8
Verhältnis der zwei Jodtitrationen	2.74	2.65	2.85

Es folgt hieraus, daß die „Jodtitration“ etwa 2.7—2.8 mal größer ist, als die Jodtitration in neutraler Lösung, d. h. es entsteht 1 Teil

ClO_2 auf etwa 1.1 und 1.2 Teile Chlor ($\frac{1}{2}\text{Cl}_2$) (Volumverhältnisse 2:1.1—2:1.2).

Der Chlorgehalt des Gases nimmt zu mit zunehmender Temperatur (vergl. SCHACHERL l. c.).

In einem anderen Versuch wurden nicht die Menge der Entstehungsprodukte, sondern die Abnahme der Konzentration der Ausgangsstoffe (Cl^- - und H^+ -Ionenkonzentration), bestimmt mit folgendem Ergebnis:

Tabelle 19.

Versuchsdauer	18 Stunden	
NaClO_3 -Konzentration	2.5 Mol.	
	vorher	nachher
Säurekonzentration	3.51	3.10 norm.
Chlorionkonzentration	0.497	0.280 Mol.

Das Verhältnis zwischen den Mengen von HClO_3 und HCl , welche reagiert haben, ist

$$1.12, \text{ woraus } \frac{\text{ClO}_2}{\text{Cl}} = 1:1.18$$

Volumverhältnis 2:1.18

welches mit obigen Resultaten gut übereinstimmt. Die Übereinstimmung dieser Versuche mit denen von SCHACHERL ist ein Beweis für die Anwendbarkeit der gebrauchten Titrationsmethoden.

3. Kinetische Betrachtungen.

Es ist in der Gleichung SCHACHERLS 1ClO_2 auf $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ (nicht 2ClO_2 auf 1Cl_2) geschrieben worden, um den Zusammenhang mit einigen Ergebnissen kinetischer Untersuchung zu gewinnen.

Eigene Versuche¹ führten zum Resultat, daß die Zersetzung der Chlorsäure in Cl^- -Ionlösung bei Gegenwart von J^- nach der Gleichung:

¹ BRAY, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 112.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einen Druckfehler auf S. 112 zu korrigieren, wodurch die Ableitung der Werte der Konstante (k_b) unklar wird.

k_b ist aus der Gleichung $R = 0.097 + 0.009 n$. (S. 107 u. Tabelle 34) abgeleitet worden; es ist $\frac{dR}{dD} = 100 A \cdot C^2 \cdot k_b = 0.009$, woraus sich $k_b = 18 \times 10^{-8}$ ergibt. In einem anderen Versuch wurde $k_b = 15 \times 10^{-8}$ gefunden.

$$\frac{-d(\text{ClO}_3')}{dt} = {}_4k(\text{ClO}_3')(\text{Cl}')(\text{H}')^2 \text{ verläuft, wo}$$

$${}_4k = \text{etwa } 18 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 30^\circ \text{ ist.}^1$$

Hierdurch ist die linke Seite einer Reaktionsgleichung der Form: $\text{ClO}_3' + \text{Cl}' + 2\text{H}'$ gegeben, was in voller Übereinstimmung mit der SCHACHERLSchen Reaktion, in verdünnter Cl' -Ionenlösung

steht, wenn man sie, wie es oben geschehen, mit halben Koeffizienten schreibt. Ob tatsächlich die rechts stehenden Stoffe die primären Produkte der Umsetzung sind, ist fraglich; vermutlich geht zuerst die Reaktion:

Nach eigenen Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, daß der Vorgang

sehr rasch verläuft, so daß die Möglichkeit für die eben genannte Zwischenreaktion gegeben ist. Als Stütze für sie kann man nur anführen, daß keine Reaktionen mit Sicherheit bekannt sind, in denen ClO_3H direkt zu ClO_2 reduziert, Cl' direkt zu $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ oxydiert wird, wohl aber solche, in denen ClO_3H primär zu ClO_2H reduziert,² und Cl' primär zu ClO' oxydiert wird.³

Es muß noch hierzu bemerkt werden, daß in der kinetisch untersuchten Reaktion (bei Anwesenheit von J' -Ion und großer Cl' -Konzentration, im Gegensatz zu den verdünnten Cl' -Ionenlösungen SCHACHERLS), diese möglichen Primärstoffe ClO_2H und ClOH (bezw. ClO_2 und Cl_2) rasch mit Jodion reagieren, so daß deren Umsetzung als Folgereaktionen angenommen werden dürfen.

Für molare Salzsäure und molare KClO_3 -Lösung ergab sich die Geschwindigkeit der tetramolekularen Reaktion bei Anwesenheit von J' zu $\frac{-d(\text{ClO}_3')}{dt} = 18 \cdot 10^{-5}$ bei 30° .

¹ ${}_4k = 1000 k_b = 18 \cdot 10^{-5}$.

² Vergl. § VI.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der SCHACHERLSchen Reaktion können die Versuche in Tabelle 17 benutzt werden; diese sind als Geschwindigkeitsversuche wenig genau, erlauben aber einen Schluss auf die Größenordnung. Unter der Annahme, daß der Vorgang tetramolekular ist, ergibt sich für eine molare HCl- und KClO₃-Lösung:

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{ClO}_3')}{dt} &= \text{etwa } 1 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 20^\circ \text{ und} \\ &10 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 50^\circ, \text{ woraus sich} \\ &\text{etwa } 2 \cdot 10^{-5} \text{ für } 30^\circ \text{ berechnet.} \end{aligned}$$

Wie man sieht, sind beide Geschwindigkeiten von gleicher Größenordnung.

4. Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure.

Der Umstand, daß der ClO₂-Gehalt, sowohl bei steigender Temperatur, wie bei steigender Cl⁻-Ionenkonzentration abnimmt, machte es notwendig, die Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure besonders zu betrachten.

Sie soll quantitativ nach dem Schema

erfolgen, wie schon oft angenommen worden ist. Da ich keine Angabe darüber fand, ob tatsächlich kein ClO₂ entsteht, habe ich folgende Versuche angestellt.

Einige Lösungen wurden in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln bei 60° erwärmt; nach Verdünnung wurde das entstandene Gas mittels eines Sauerstoffstromes in neutrale KJ-Lösung eingeleitet. (Vergl. § I.)

Für eine Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure normal, in bezug auf Chlornatrium, Natriumchlorat molar war, wurde das oft genannte Verhältnis der zwei Jodtitrationen zu 0.001 gefunden; das bedeutet 1 Teil ClO₂ auf etwa 4000 Verbindungsgewichte Chlor (oder 2000 Volumina). Andere Lösungen gaben ähnliche Resultate. Die Lösungen bei 60° war farblos. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurden sie gelb und die Analysen ergaben die Anwesenheit von ClO₂, welches bei 60° wieder verschwand.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist kürzlich von SAND¹ gemessen worden; er gelangte zur kinetischen Gleichung:

$$\frac{1}{3} \frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = \frac{-d(\text{ClO}_3')}{dt} = {}_5k(\text{ClO}_3')(\text{Cl}')^2(\text{H}')^2.$$

§ VI. Schlusserörterung.

Obwohl auf Grund von IV u. V eine definitive Antwort auf die Frage nach der primären Reduktion der Oxyhalogensäuren vom Typus HXO_3 noch nicht gegeben werden kann, mögen die bisher gewonnenen Resultate hier zusammengestellt werden.

Für einige Reaktionen vom Typus $\text{HXO}_3 + \text{HY}$ gilt die folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{-d(\text{XO}_3')}{dt} = {}_4k(\text{XO}_3')(\text{Y}')(\text{H}')^2$$

nämlich für die Reaktionen $\text{HBrO}_3 + \text{HJ}$;² $\text{HBrO}_3 + \text{HBr}$;³ $\text{HClO}_3 + \text{HJ}$ ⁴ und $\text{HClO}_3 + \text{HCl}$ ⁴ (die letzteren beiden nebeneinander).

Die Theorie, daß die HXO_3 -Säure zu HXO_2 reduziert wird und daß HY zu der HYO -Stufe oxydiert wird, wurde von NOYES vorgeschlagen und von den anderen Forschern angenommen. Man kann die folgende primäre Gleichung aufstellen:

oder

Diese etwas willkürliche Annahme wird durch folgende Resultate unterstützt:

a) Wie in einer anderen Abhandlung⁵ ausgeführt wurde, ist

¹ SAND, *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 465.

Es sind indes eine Reihe berechtigter Zweifel an der Richtigkeit der SANDSchen Auffassung aufgestiegen (Ordnung bezüglich ClO_3' u. a.), die nur durch den Versuch geklärt werden können. Deshalb sollen seine Ergebnisse im Vergleich zu den meinen bezw. denen SCHACHERLS vorerst noch nicht erörtert werden. Siehe aber den Schluß dieser Abhandlung.

² NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 118 und **19** (1896), 599; vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 467.

³ JUDSON u. WALKER, *Journ. Chem. Soc.* **73** (1898), 410, Trans.

⁴ BRAY, *Journ. phys. Chem.* **7** (1903), 92.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

eine primäre Oxydation von Y' zu der HYO-Stufe in vielen anderen Reaktionen äußerst wahrscheinlich;

b) eine primäre Reduktion von Chlorsäure zu chloriger Säure ist die einfachste Erklärung für die von NOYES und WASON¹ untersuchte trimolekulare Reaktion zwischen $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$, ClO_3' und $\text{H}^{\cdot}$ -Ionen.

Die Verfasser hielten eine solche Reaktion für wahrscheinlich, sagten aber, da sie keinen einfachen Mechanismus gefunden hätten, „daß die Reaktion wenigstens anscheinend eine Ausnahme von VAN'T HOFFS Grundsatz bildet“. ² Wenn man aber annimmt, daß in dieser Reaktion $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ nicht direkt zu $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern wie in vielen anderen Reaktionen³ zu einem „Peroxyd“ oxydiert wird, dann bekommt man folgende einfache primäre Gleichung:

oder

und die „momentan verlaufenden“ Folgereaktionen.

welche zusammen die Bruttogleichung:

ergeben.

Die Folgereaktion (a) ist schon öfters angenommen worden; die Reaktion (b) erwies sich als eine momentan verlaufende. Folglich ist die primäre Gleichung eine mögliche und auch eine wahrscheinliche Erklärung der kinetischen Resultate. Die Annahme einer primären Reduktion zu ClO_2 ist nicht möglich.

c) Nach LUTHER und SCHILOW (l. c.) sind, wie öfters erwähnt, die bei der Reduktion von Bromsäure beobachteten „Koppelungs-

¹ NOYES u. WASON, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 210.

² OSTWALD, Lehrbuch II, 2, S. 243, erörtert die Möglichkeit einer Reaktion $\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{ClO}_3' + \text{H}^{\cdot} = \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{HClO}_3'$, hält aber die Annahme einer solchen hypothetischen Oxychlorsäure für sehr willkürlich.

³ MANCHOT u. ZIMMERMANN, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105. — LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777. — SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 641.

⁴ Eventuell kann Gleichung (b) wieder zerlegt werden.

erscheinungen“ quantitativ durch die Annahme einer primären HBrO_2 -Bildung erklärt, während die Annahme einer BrO_2 -Bildung nicht zum Ziel führt. Und bezüglich der Chlorsäure haben qualitative Versuche der ebengenannten Autoren und anderen es jedenfalls wahrscheinlich gemacht, daß chlorige Säure als Zwischenstufe bei den entsprechenden Koppelungserscheinungen eine Rolle spielt.

Jedenfalls erscheint es vorläufig als das wahrscheinlichste bei der Reduktion von Brom- und Chlorsäure, bromige Säure, bezw. chlorige Säure als primäre Zwischenstufe in vielen Reaktionen anzunehmen.

Die Existenz des Gleichgewichtes:

weist jedenfalls darauf hin, daß die Annahme der tetramolekularen Reaktion

als reeller, primärer Reaktion bei kleiner Cl' -Ionenkonzentration und bei Gegenwart von J' -Ion durchaus wahrscheinlich ist. Wie allerdings der Übergang von dieser tetramolekularen Reaktion zu der „pentamolekularen“ Reaktion SANDS (bei großer Cl' -Ionenkonzentration) zu denken ist, läßt sich, wie schon in § V erwähnt wurde, vorerst nicht entscheiden. An der gleichen Stelle ist auch bemerkt worden, daß ernstliche Zweifel an den pentamolekularen Verlauf dieser Reaktion aufgestiegen sind; denn eine Durchrechnung der SANDSchen Zahlen ergab, worauf mich Prof. LUTHER aufmerksam machte, mit ziemlicher Sicherheit einen tetramolekularen Verlauf nach der sehr eigentümlichen Gleichung:

$$\frac{1}{3} \frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = - \frac{d(\text{ClO}_3')}{dt} = {}_4k(\text{Cl}_2)^2 \cdot (\text{H}')^2.$$

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung von ClO_2 unter verschiedenen Umständen und seine Reaktion mit OH' wurde untersucht und erörtert.

2. Es wurde gezeigt, daß das oft angenommene hydrolytische Gleichgewicht:

nicht die vermutete Bedeutung besitzt.

3. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Reduktion der ClO_3H mit primärer Bildung der Chloritstufe erfolgt. Jedenfalls existiert bei kleiner Cl' -Konzentration das Gleichgewicht:

Diese Arbeit wurde im phys.-chem. Institut zu Leipzig unter der Leitung von Prof. R. LUTHER ausgeführt.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1905.