

Der Zeitgesetzwechsel der Chloratbildung in den Chlorbleichlaugen

Von

A. SKRABAL

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 18. 10. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 10. 1938)

Theoretischer Teil.

In den Lösungen von unterchloriger Säure und Hypochlorit verläuft bis zum Aufbrauch des letzteren die Chloratbildung nach der Bruttoreaktion:



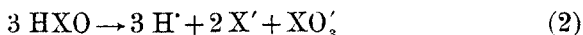
wo das Halogen mit X bezeichnet ist. Für die Geschwindigkeit dieser Reaktion fanden F. FOERSTER und Mitarbeiter¹ in bereits klassisch gewordenen Untersuchungen das Zeitgesetz:

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

In solchen Lösungen ist die Acidität nach

$$[\text{H}'] [\text{ClO}'] = \delta [\text{HClO}]$$

durch die Dissoziationskonstante δ der unterchlorigen Säure definiert. Definiert man sie durch einen *Puffer*, der derart sauer ist, daß das Bleichhalogen überwiegend als *freie* unterchlorige Säure vorliegt, so verläuft als Bruttoreaktion



und das Zeitgesetz (I) geht über in:

$$\frac{-d[\text{HXO}]}{dt} = K_1 \frac{[\text{HXO}]^3}{[\text{H}']} \quad (I^*)$$

wobei zwischen den Koeffizienten die Beziehung bestehen muß:

$$K_1 = k \delta. \quad (3)$$

¹ F. FOERSTER und F. JORBE, Journ. prakt. Chem. 59 (1899) 53 u. F. FOERSTER, ebenda 63 (1901) 141.

Auf diesem Wege ist es uns² in der Tat gelungen, die Gleichgewichtskonstante δ auf kinetischem Wege herzuleiten.

Alle Versuche, die Zeitgesetze (I) und (I*) auch bei den analogen Reaktionen des Broms und Jods im Experimente zu realisieren, sind bisher mehr oder weniger gescheitert. Die Bruttoreaktion (2) verläuft hier im wesentlichen nach dem Zeitgesetze:

$$\frac{-d[\text{HXO}]}{dt} = K_2 [\text{H}'][\text{X}'] [\text{HXO}]^2 \quad (\text{II}^*)$$

das zuerst von E. L. C. FORSTER³ an der Jodreaktion aufgezeigt werden konnte.

Auf die Lösung von Hypohalogenit neben unterhalogeniger Säure angewandt und damit auf die Bruttoreaktion (1) übertragen, würde dieses Zeitgesetz die Form annehmen:

$$\frac{-d[\text{XO}']}{dt} = x [\text{X}'] \frac{[\text{HXO}]^2}{[\text{XO}']} \quad (\text{II})$$

wobei zwischen den Koeffizienten die Beziehung bestände:

$$x = K_2 \delta. \quad (4)$$

Weil in (I) und (I*) das *bleichende Halogen* Φ in der *dritten*, in (II) und (II*) in der *zweiten* Potenz aufscheint, sollen die ersteren Zeitgesetze kurz als Φ^3 -Gesetz, die letzteren als Φ^2 -Gesetz bezeichnet werden.

Überblickt man die Formen der beiden Zeitgesetze, so könnte man erwarten, daß *hohe* Werte der *Halogenidkonzentration* das Φ^2 -Gesetz, *kleine* das Φ^3 -Gesetz herbeiführen. In dieser Erwartung wird man bestärkt, wenn man erwägt, daß FOERSTER bei Aufdeckung des Zeitgesetzes (I) mit Lösungen von NaClO und HClO gearbeitet hat, die möglichst *frei von Chlorid* waren. Auch wir waren bestrebt, das Φ^3 -Gesetz in *halogenidarmen* Lösungen experimentell zu realisieren. Eine genauere Sichtung des vorliegenden experimentellen Materials, namentlich aber die Erfahrungen an der Hypobromitreaktion⁴ lassen jedoch erkennen,

² A. SKRABAL und A. BERGER, Mh. Chem. 70 (1937) 168 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 168. Diese Arbeit wird im folgenden mit S. u. B. und der Seitenzahl zitiert werden.

³ E. L. C. FORSTER, J. physic. Chem. 7 (1903) 640.

⁴ A. SKRABAL und R. SKRABAL, Mh. Chem. 71 (1938) 251 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1938) 697.

daß die *Beziehungen zwischen den beiden Zeitgesetzen anders gestaltet* sein müssen.

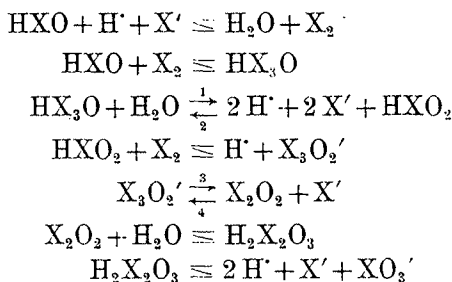
In unseren Messungen haben wir bei der Chlorreaktion das Φ^3 -Gesetz und die Beziehung (3) über einen *sehr weiten Bereich* der Konzentrationen bestätigen können, indem wir die Konzentration des Bleichhalogens um mehr als *eine*, die Acidität um *fünf* Zehnerpotenzen variiert haben. Das Φ^3 -Gesetz und seine Folgerungen erscheinen somit *experimentell sehr gut fundiert*. Nichtsdestoweniger leidet diese Fundierung an einem Schönheitsfehler. Er besteht darin, daß die errechneten „Konstanten“ der Geschwindigkeitsgesetze einen starken *Gang* zeigen, indem sie mit fortschreitender Reaktion mehr oder weniger *ansteigen*. Das spricht dafür, daß die Chloratbildung zu einem Teile nach dem Φ^2 -Gesetz statthat, denn im *Zuge* der Bruttoreaktionen (1) und (2) *wächst* die Chloridkonzentration und die Acidität. Beide Momente *begünstigen* den Verlauf der Chloratbildung nach den Zeitgesetzen (II) und (II*). Wären nun das Φ^3 - und Φ^2 -Gesetz die Zeitgesetze von *Nebenwirkungen*, so stünde zu erwarten, daß die nach dem Φ^3 -Gesetz berechneten Konstanten den *stärksten Anstieg* dann zeigen, wenn die Konzentrationen $[X']$ und $[H']$ bzw. das Verhältnis $[HXO]:[XO']$ schon zu *Versuchsbeginn groß* gewählt werden, weil alsdann die Chloratbildung wesentlich nach dem Φ^2 -Gesetze verlaufen müßte. Unsere Messungen zeigen das *Gegenteil*. In Versuch 7 bei S. u. B. (Seite 180) *mit* Zusatz von NaCl ist der Gang des aus (I) berechneten Koeffizienten ungefähr derselbe, ja eher *geringer* als in Versuch 6 *ohne* Zusatz. Dann zeigen die Versuche 1 bis 6 (Seite 179), daß der Koeffizient *k* umso *weniger* ansteigt, je *größer* das Verhältnis $[HXO]:[XO']$ zu Reaktionsbeginn ist. In Versuch 3 hat es den *höchsten* Wert, und hier ist *k* so gut wie *konstant*.

Die Messungen sprechen also dafür, daß das Φ^2 -Gesetz und das Φ^3 -Gesetz als „*Grenzesetze*“ aus einem „*allgemeinen Zeitgesetz*“ durch *Entartung* hervorgehen, wie wir das schon bei der Bromreaktion⁴ angenommen haben. Die beiden Grenzzzeitgesetze gehen unter „*Zeitgesetzwechsel*“ ineinander über⁵.

Ein *Reaktionsschema*, das zu dem *allgemeinen Zeitgesetz* führt, habe ich bereits vor vier Jahren angegeben⁶. Für Reaktion (2) als Bruttoreaktion lautet es folgendermaßen:

⁵ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228. Hier auch die übrige Literatur.

⁶ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40 (1934) 232.



Multipliziert man die erste dieser Gleichungen mit 2 und addiert, so erhält man (2) als Bruttoreaktion. In dem Schema bedeutet das Zeichen \rightleftharpoons , daß die betreffende Reaktion im „laufenden Gleichgewichte“, das Zeichen \rightleftharpoons , daß die betreffende Partialreaktion „geschwindigkeitsbestimmend“ ist⁷. Die beiden Zeichen haben sich in der Literatur bereits eingebürgert⁸.

Für die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion folgt alsdann aus dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“:

$$\xi' = k_1 [\text{HX}_3\text{O}] - k_2 [\text{H}']^2 [\text{X}']^2 [\text{HXO}_2] = k_3 [\text{X}_3\text{O}_2'] - k_4 [\text{X}_2\text{O}_2] [\text{X}']$$

In diesen zwei Gleichungen sind bis auf HXO_2 alle anderen „Instabilen“ mit den „Stabilen“ durch die laufenden Gleichgewichte verknüpft. Nach Einführung der letzteren berechnet sich daher für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (2):

$$-\frac{d[\text{HXO}]}{dt} = \frac{\{k_1 k_3 P Q [\text{HXO}]^2 - k_2 k_4 R [\text{H}']^2 [\text{X}']^2 [\text{XO}_3']\} [\text{H}'] [\text{X}']}{k_2 [\text{H}']^2 [\text{X}'] + k_3 Q [\text{HXO}]}$$

Im Zähler dieses Ausdruckes steht in der Spitzklammer die „Richtungsdifferenz“. Bei *irreversiblen* Verlauf der Halogenatbildung ist das zweite Glied der letzteren gegenüber dem ersten verschwindend, und es resultiert:

$$-\frac{d[\text{HXO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 P Q [\text{H}'] [\text{X}'] [\text{HXO}]^2}{k_2 [\text{H}']^2 [\text{X}'] + k_3 Q [\text{HXO}]} \quad (\text{III})$$

In allen diesen Ausdrücken sind die k die Koeffizienten der geschwindigkeitsbestimmenden oder zeitbestimmenden Partialreaktionen, P , Q und R die Konstanten der laufenden Gleichgewichte, wobei aufeinanderfolgende zusammengezogen wurden.

In dem *allgemeinen Zeitgesetze* (III) sind die dritte und fünfte Teilreaktion des Schemas zeitbestimmend. Man sieht sofort, daß dieses allgemeine Zeitgesetz zu den Zeitgesetzen (I*) und (II*) zu degenerieren vermag. Im ersteren Falle ist *allein* die *fünfte*

⁷ Über diese Begriffe siehe auch A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 309.

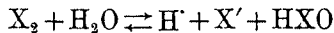
⁸ Vgl. A. V. HERSHEY und W. C. BRAY, J. Amer. Chem. Soc. 53 (1936) 1760.

Reaktion, im zweiten Falle *allein* die *dritte* Reaktion des Schemas zeitbestimmend.

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten bestehen somit die Beziehungen:

$$K_1 = \frac{k_1 k_3 P Q}{k_2} \quad K_2 = k_1 P. \quad (5)$$

Nach dem *allgemeinen* Zeitgesetze (III) vermag unsere Reaktion *nur dann* zu *starten*, wenn *Halogenidion* zugegen ist. In der Praxis ist letzteres auch in *den* Lösungen vorhanden, die unter möglichstem *Ausschluß* von Chloriden hergestellt wurden. In solchen Lösungen wird zu Beginn der Reaktion das *zweite* Glied des Nenners in der Regel *nicht* vernachlässigt werden können, und da im Zuge der Reaktion $[H']$ und $[X']$ größer werden, wird das nach (I*) berechnete K_1 *ansteigen*. Erst dann, wenn $[HXO]$ so klein und $[H']$ und $[X']$ so groß geworden sind, daß das zweite Nennerglied gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann, wird K_1 *konstant* sein können. Soll K_1 schon zu Reaktionsbeginn *konstant* sein, so wird man im *vorhinein* $[H']$ und $[X']$ entsprechend groß und $[HXO]$ entsprechend klein wählen müssen. Dieser Grenzfall braucht im Experimente nicht notwendig realisierbar zu sein, denn die Vergrößerung von $[H']$ und $[Cl']$ kann zur Folge haben, daß das Hydrolysegleichgewicht:



nach der *Halogenseite* verlegt und damit eine *andere* Bruttoreaktion herbeigeführt wird.

Weil sich letzteres Gleichgewicht, ähnlich den Gleichgewichten der Polyhalogenide, erfahrungsgemäß mit großer Geschwindigkeit einstellt, also im Zuge der Halogenatbildung *laufendes* Gleichgewicht ist, so läßt sich dieses sowie das Gleichgewicht des Trihalogenions — wir wollen uns mit letzterem begnügen — in unser Schema mit einbeziehen. Bezeichnet

$$\Phi = [X_3'] + [X_2] + [HXO] + [XO']$$

die Konzentration des „bleichenden Halogens“, so sind die Konzentrationen der einzelnen *Formen* des letzteren:

$$\begin{aligned} \psi [X_3'] &= [H']^2 [X']^2 \Phi & \psi [HXO] &= \tau \sigma [H'] \Phi \\ \psi [X_2] &= \tau [H']^2 [X'] \Phi & \psi [XO'] &= \tau \sigma \delta \Phi \\ \psi &= ([X'] + \tau) [H']^2 [X'] + \tau \sigma ([H'] + \delta) \end{aligned}$$

wobei τ die Konstante des Trihalogenion- und σ die des Hydrolysegleichgewichts des Halogens ist.

Gehen wir mit dem aus diesen Gleichungen sich berechnenden Werte von $[HXO]$ in das Zeitgesetz (III). so erhalten wir:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{k_1 k_3 P Q \tau^3 \sigma^3 [H']^3 [X'] \Phi^3}{\psi^2 (\psi k_2 [H'] [X'] + k_3 Q \tau \sigma \Phi)} \quad (IV)$$

ein Zeitgesetz, das *noch allgemeiner* als (III) ist, weil es die simultane Halogenatbildung aus *allen* Formen des bleichenden Halogens beinhaltet. Man sieht sofort, daß es, je nach den relativen Werten der beiden Ausdrücke in der Spitzklammer, bald in das Φ^3 -Gesetz, bald in das Φ^2 -Gesetz übergeht. Der Übergang erfolgt unter „Zeitgesetzwechsel“.

Aus (IV) fließt sofort das Zeitgesetz der Bruttoreaktion (1), die in Lösungen von XO' und HXO statthat. Alsdann ist $\Phi = [HXO] + [XO']$, $\psi = \tau \sigma ([H'] + \delta)$ und das $[H']$ ist nach $[H'] [XO'] = \delta [HXO]$ definiert. Geht man mit diesen Beziehungen in das Zeitgesetz (IV), so wird, da $[HXO] = \text{konstant}$ ist:

$$\frac{-d[XO']}{dt} = \frac{k_1 k_3 P Q \delta [X'] [HXO]^3 [XO']}{\delta^2 k_2 [X'] [HXO] + k_3 Q [XO']^2} \quad (V)$$

Man sieht sofort, daß dieses Zeitgesetz zu (I) und (II) zu degenerieren vermag, wobei die Beziehungen gelten:

$$k = \frac{k_1 k_3 P Q}{\delta k_2} \quad z = k_1 P \delta. \quad (6)$$

Das Zeitgesetz (V) steht im *Einklang mit den Erfahrungen* im Experimente. Chlorion, das nach (1) im Zuge der Reaktion entsteht, *beschleunigt*, die nach (I) berechnete Konstante wird daher *ansteigen*, und zwar unsomehr, je *geringer* die Anfangskonzentration von Chlorion ist. Die Beschleunigung hat ihre *Grenze* erreicht, wenn $[Cl']$ derart groß ist, daß das zweite Glied im Zähler von (V) gegenüber dem ersten verschwindet. Bei gegebenem Werte von $[Cl']$ wird die FOERSTERSche Konstante *k* umso *besser* konstant sein, je *größer* $[HClO]$ gegenüber $[ClO']$ ist. Da im Zuge der Reaktion Hypochlorition abnimmt, wird die Konstanz von *k* mit fortschreitender Reaktion *besser*. Wenn die Chloratbildung genau nach (I) verlaufen soll, so muß nach (V) *im vorhinein* $[Cl']$ und das Verhältnis $[HClO]:[ClO']$ *entsprechend groß* sein. Diese Forderungen der Gleichung (V) werden durch das Experiment bestätigt. Würden aber (I) und (II) die Zeitgesetze von *Nebenwirkungen* sein, so müßte umgekehrt die *Verringerung* von $[Cl']$ und des Verhältnisses $[HClO]:[ClO']$ den Verlauf nach (I) herbeiführen.

Die Neuberechnungen der Messungen.

Einige der Messungen aus der Arbeit von S. und B. sollen auf Grund des *allgemeinen Zeitgesetzes* *neuberechnet* werden.

Wir beginnen mit den Messungen in den Lösungen von HClO und NaClO.

Bedeutet $a-x$ die *laufende* Konzentration von Hypochlorit und u die *konstante* Konzentration der unterchlorigen Säure, so lautet die Differentialgleichung (V):

$$\frac{\partial k_2 dx}{k_1 k_3 P Q u^2 (a-x)} + \frac{3 (a-x) dx}{2 k_1 P \delta u^3 (B+x)} = dt \quad (7)$$

wo $B = \frac{3}{2} b$ und b die Anfangskonzentration des Chlorids in Molen je Liter ist. Auf diese Konzentrationseinheit sollen sich unsere Koeffizienten beziehen.

Die Integration der Gleichung ergibt:

$$\pi_1 M + \pi_2 N = t_2 - t_1 = \vartheta \quad (8)$$

worin bedeuten:

$$M = \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$N = (a+B) \ln \frac{B+x_2}{B+x_1} - (x_2 - x_1)$$

und unter Berücksichtigung von (3), (4) und (5):

$$\pi_1 = \frac{\partial k_2}{k_1 k_3 P Q u^2} = \frac{\delta}{K_1 u^3} = \frac{1}{k u^2} \quad (9)$$

$$\pi_2 = \frac{3}{2 k_1 P \delta u^3} = \frac{3}{2 K_2 \delta u^3} = \frac{3}{2 x u^3} \quad (10)$$

Aus den Zeitversuchen berechnen sich aus *zwei* Wertepaaren von x und t die „Konstanten“

$$\pi_1 = \frac{\vartheta_2 N_1 - \vartheta_1 N_2}{M_2 N_1 - M_1 N_2}$$

$$\pi_2 = \frac{\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1}{M_2 N_1 - M_1 N_2}$$

und können auf ihre Konstanz geprüft werden.

Nach diesen Formeln wurde Versuch 5 bei S. und B. Seite 179 neu berechnet. In diesem Versuche ist das Verhältnis [HClO]:

: $[\text{ClO}']$ *sehr klein* und demgemäß der Gang von ku^2 nach (I) *sehr erheblich*.

Versuch 5.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 ku^2$	π_1	$\bar{\pi}_1$
—	0'0948	—	—	—
183	0'0862	5'20	(1310)	(1310)
162	0'0786	5'70	1500	1460
148	0'0721	5'83	1560	1530
873	0'0403	6'66	1450	1440
196	0'0350	7'19	1380	1370
2783	0'0042	7'62	(1310)	(1310)

Die Berechnung von π_1 und π_2 erfolgte aus dem ersten und letzten Wertepaare der Variablen x und t . Bei Berechnung der *ersten* Reihe π_1 wurde $b=0$, bei Berechnung der *zweiten* — gemäß den Notizen im Laboratoriumsjournal — $b=0'00188$ gesetzt. Wahrscheinlich ist b *noch größer*, weil zur Bereitung des Reaktionsgemisches möglicherweise eine gealterte Standardlösung verwendet wurde. Wie ersichtlich, ist der Wert von π_1 von der Wahl des b ziemlich unabhängig. Das rührt davon her, daß in dem Ausdruck für π_1 die zweiten Glieder der Differenzen gegenüber den ersten verschwindend klein sind und also $\pi_1 = \vartheta_2 : M_2$ wird, oder — mit anderen Worten — daß gegen Ende der Messung die Reaktion überwiegend nach dem Φ^3 -Gesetz (I) erfolgt, wie zu erwarten ist.

Zum Unterschied von ku^2 , das nach (I) berechnet wurde, ist π_1 *gangfrei*. Aus dem Mittelwerte:

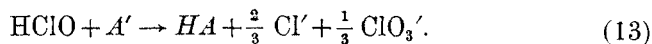
$$\pi_1 = 1410 \quad (11)$$

berechnet sich ($u=0'018$) für die FOERSTERSEHE Konstante:

$$k = 2'19 \quad (12)$$

ein Wert, der *zwischen* 1'60 und 2'35 gelegen ist, welche letztere Werte sich aus dem ersten und letzten ku^2 der Tabelle berechnen.

Wir gehen nunmehr zur Berechnung der Reaktion (2) der unterchlorigen Säure in einer *gepufferten Lösung* über. Für einen Essigsäure-Acetatpuffer lautet die Bruttoreaktion:



Sind die Konzentrationen von HClO und A' einander gleich und $(a-x)$ und die der Essigsäure $(d+x)$, so lautet die Differentialgleichung nach (III):

$$\frac{k_2 \Delta (d+x) dx}{k_1 k_3 P Q (a-x)^4} + \frac{3 dx}{2 k_1 P \Delta (a-x) (d+x) (B+x)} = dt, \quad (14)$$

wenn Δ die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist, und integriert:

$$\lambda_1 R + \lambda_2 S = (t_2 - t_1) = \vartheta \quad (15)$$

worin bedeuten:

$$R = \frac{a+d}{3} \left[\frac{1}{(a-x_2)^3} - \frac{1}{(a-x_1)^3} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x_2)^2} - \frac{1}{(a-x_1)^2} \right]$$

$$S = \frac{\ln \frac{a-x_1}{a-x_2}}{(a+B)(a+d)} + \frac{\ln \frac{x_2+d}{x_1+d}}{(a+d)(B-d)} + \frac{\ln \frac{x_2+B}{x_1+B}}{(a+B)(d-B)}$$

oder für $B=d=0$.

$$S = \frac{1}{a^2} \left[\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} + \ln \frac{x_2}{x_1} + a \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) \right].$$

Für die Koeffizienten gilt:

$$\lambda_1 = \frac{k_2 \Delta}{k_1 k_3 P Q} = \frac{\Delta}{K_1} = \frac{\Delta}{k c} \quad (16)$$

$$\lambda_2 = \frac{3}{2 k_1 P \Delta} = \frac{3}{2 K_2 \Delta} = \frac{3 \delta}{2 x \Delta}. \quad (17)$$

Sie berechnen sich abermals aus *zwei* Wertepaaren der Variablen x und t .

In dem Versuch 16 von S. und B. Seite 184 in *Essigsäure-Acetat* ist $a=0.2$ und $d=0$. Die Konzentration des Chlorids ist klein und nicht bekannt. Sie wurde bei der Berechnung $b=0$ gesetzt.

16. Versuch.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 K_0$	λ_1	λ_1
—	0.1965	—	—	—
67	0.1776	3.09	(146)	—
159	0.1588	4.92	199	(144)
116	0.1504	5.79	171	157
94	0.1451	6.15	162	154
915	0.1187	6.86	(146)	(144)

Die auf der Basis des Φ^3 -Gesetzes allein berechnete Konstante K_0 steigt stark an. In der ersten Reihe λ_1 wurde letztere Konstante aus dem *ersten* und letzten Wertepaare von x und t berechnet. Das Ergebnis ist nur ungenau, weil der Fehler in b stark ins Gewicht fällt. Das ist weniger der Fall, wenn λ_1 aus dem *zweiten* und letzten Wertepaar berechnet wird. Der Mittelwert aus den Werten von λ_1 der zweiten Reihe ist

$$\lambda_1 = 150 \quad (18)$$

und hieraus berechnet sich nach (16) für die FOERSTER-Konstante:

$$k = \frac{\Delta}{\lambda_1 \delta} = \frac{1.86 \cdot 10^{-5}}{150 \cdot 5.6 \cdot 10^{-8}} = 2.2 \quad (19)$$

in Übereinstimmung mit (12).

Endlich wurde der *Phosphatversuch* 17 bei S. und B. Seite 185 Neuberechnet. Hier ist $a = 0.1$ und $d = 0.5$.

17. Versuch.					
$t_2 - t_1$	$a - x$	K_0	λ_1	λ_1	λ_1
—	0.09897	—	—	—	—
160	0.09147	0.292	(2.50)	(2.45)	(2.68)
184	0.08487	0.303	3.08	2.78	2.91
160	0.08027	0.321	2.99	2.79	2.87
931	0.06392	0.359	2.74	2.64	(2.68)
164	0.06202	0.396	(2.50)	(2.45)	2.47

Das K_0 steigt wieder an, die λ_1 sind mehr oder weniger konstant. Die erste Reihe λ_1 wurde mit $b = 0$ berechnet, die beiden anderen mit $b = 0.0069$. Die λ_1 der beiden ersten Reihen wurden aus dem ersten und letzten Wertepaare, das λ_1 der dritten Reihe aus dem ersten und vorletzten Wertepaar von x und t berechnet. Die Unterschiede sind verschwindend, weil die Reaktion überwiegend nach dem Φ^3 -Gesetz verläuft, das von der Chloridkonzentration unabhängig ist. Im Mittel ist

$$\lambda_1 = 2.7 \quad (20)$$

und daher:

$$k = \frac{\Delta}{\lambda_1 \delta} = \frac{2.0 \cdot 10^{-7}}{2.7 \cdot 5.6 \cdot 10^{-8}} = 1.3 \quad (21)$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit (12). Eine genauere kann in Ansehung der Elektrolytwirkung nicht erwartet werden.

Wie wir nach (16) aus λ_1 , Δ und δ die FOERSTERSche Konstante k errechnet haben, so können wir aus letzterer und dem λ_1 umgekehrt die *Dissoziationskonstante* δ der unterchlorigen Säure nach:

$$\delta = \Delta u^2 \frac{\pi_1}{\lambda_1} \quad (22)$$

berechnen. Auf diese Art folgt aus den Versuchen 5 und 16:

$$\delta = 1.86 \cdot 10^{-5} \cdot 0.018^2 \cdot \frac{1410}{150} = 5.67 \cdot 10^{-8}. \quad (23)$$

und aus den Versuchen 5 und 17:

$$\delta = 2'0 \cdot 10^{-7} \cdot 0'018^2 \cdot \frac{1410}{2'7} = 3'35 \cdot 10^{-9}. \quad (24)$$

Auf die nämliche Weise haben S. und B. schon seinerzeit die Konstante δ auf *kinetischem* Wege ermittelt. Während aber S. und B. zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante δ auf kinetischem Wege Geschwindigkeitskoeffizienten benützt haben, die einen *starken Gang* aufwiesen, haben wir *nunmehr* die Berechnung mit Hilfe von *gangfreien* Koeffizienten vorgenommen.

Die Gleichung (22) folgt aus dem Φ^3 -Gesetz. Analog folgt aus dem Φ^2 -Gesetz nach (10) und (17) die Beziehung:

$$\delta = \frac{\Delta}{u^3} \frac{\lambda_2}{\pi_2}. \quad (25)$$

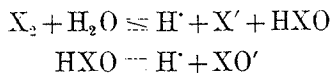
Der Gedanke, die Theorie der Zeitgesetze (III) und (V) auch an der Hand der Beziehung (25) experimentell zu überprüfen, ist naheliegend. Hiezu wäre folgendes zu bemerken.

Die Werte der Konstanten π_2 und λ_2 sind von der Anfangskonzentration des Chlorids *sehr stark abhängig*. Letztere ist in unseren Messungen *nicht* genau bekannt. Überdies folgt sie aus der Analyse — Bestimmung des Bleichhalogens und des Gesamthalogens nach Vernichtung des ersteren mit H_2O_2 — als *kleine* Differenz und also ungenau. Wenn aber auch die Chloridmenge zu Anfang genau bekannt wäre, so folgen auch dann π_2 und λ_2 als *kleine* Differenzen, denn die Reaktion geht vorwiegend nach dem Φ^3 -Gesetz vor sich, so daß in (8) bzw. (15) annähernd $\pi_1 M = \delta$ bzw. $\lambda_1 R = \delta$ ist. Alsdann nähert sich der Quotient in (25) der unbestimmten Form $\lambda_2 : \pi_2 = 0 : 0$. Das vorliegende experimentelle Material ist daher zur *quantitativen* Überprüfung der Beziehung (25) *ungeeignet*, wohl aber geht aus ihm die *Ver-einbarkeit* mit dieser Beziehung hervor.

Zur *zahlenmäßigen* Ermittlung der Konstanten des Φ^2 -Gesetzes und ihrer *Überprüfung* nach (25) wären *neuerliche Messungen* anzustellen, die *erstens* in analytischer Hinsicht *möglichst genau* und deren Bedingungen *zweitens* derart gewählt sind, daß das zweite Glied im Nenner des allgemeinen Zeitgesetzes *möglichst groß* ausfällt. Solche Messungen sind an unserem Institute im Gange.

Übersehen wir zum Schlusse die eingangs erwähnte *Ver-schiedenheit der Zeitgesetze* der Halogenatbildung und ihre Ursache, so ist folgendes festzustellen. Aus einem *allgemeinen*, für *alle*

drei Halogene der Triade gültigen Zeitgesetze fließen das Φ^2 -Gesetz und das Φ^3 -Gesetz als *Grenzgesetze*. Was die Bildung von Halogenat aus *unterhalogeniger Säure* anlangt, so folgt diese Reaktion beim *Chlor* annähernd dem Φ^3 -Gesetze, beim *Brom und Jod* dem Φ^2 -Gesetze. Mit der *Vermehrung* der Acidität und der Halogenionkonzentration geht letzteres in das Φ^3 -Gesetz über, gleichzeitig wird aber das Halogenhydrolysegleichgewicht nach der *Halogenseite* verlagert, so daß beim Brom und Jod das Φ^3 -Gesetz erst unter solchen Bedingungen zu realisieren ist, unter welchen das *bleichende Halogen* nicht mehr als unterhalogenige Säure, sondern als *freies Halogen* bzw. *Trihalogenion* vorliegt. Andererseits wäre beim Chlor das Φ^2 -Gesetz durch *Verminderung* der Acidität und der Chlorionkonzentration herbeizuführen. Man gelangt aber hiedurch in ein Gebiet, wo die unterchlorige Säure ganz überwiegend als *Anion* vorliegt und die Halogenatbildung nach *anderen Zeitgesetzen* statthat. Es sind das die Zeitgesetze der „*langsamen Reaktionen*“ in „*alkalischer Lösung*“. Die Ursache der *Verschiedenheit* der „*einfachen Zeitgesetze*“ der *raschen* Halogenatbildung liegt somit in der *Verschiedenheit* der *Werte* der Konstanten des *Halogenhydrolysegleichgewichtes* einerseits und des *Dissoziationsgleichgewichtes* der unterhalogenigen Säure andererseits, also in dem Gleichwichte der raschen Reaktionen:



Für die drei Halogene liegen die Konstanten des ersteren Gleichgewichtes um je 4 Zehnerpotenzen, die des zweiten mutmaßlich um einen ähnlichen Betrag auseinander. Beim Chlor sind daher diese Gleichgewichte relativ nach *rechts*, beim Brom und noch mehr beim Jod nach *links* verlagert.

Die *Verschiedenheit* ist also nur eine *quantitative* und *keine qualitative*, der Satz „*natura non facit saltus*“ gilt auch für die Kinetik der drei Halogenbleichlaugen. Diese Erkenntnis ist der Gewinn aus einer langjährigen Beschäftigung mit dem Probleme, das ich im Jahre 1907 in Angriff genommen habe⁹. Die Möglichkeit der quantitativen Lösung des Problems war aber erst gegeben, als eine *Methode der rechnerischen Behandlung von Zwischenstoffreaktionen* gefunden war¹⁰.

⁹ A. SKRABAL, Mh. Chem. 28 (1907) 319. Hier auch die älteste Literatur.

¹⁰ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich die einzelnen Zeitgesetze der Kinetik der Halogenatbildung in Halogenbleichlaugen auf ein *allgemeines Zeitgesetz* zurückführen lassen, das durch Degenerierung in *Grenzzeitgesetze* übergeht. In den letzteren ist das *bleichende Halogen* entweder in der *zweiten* oder in der *dritten* Potenz seiner Konzentration vorhanden. Für die *Chlorreaktion* gilt das Zeitgesetz der *dritten* Potenz *angenähert*, und daher zeigen die nach letzterem berechneten Koeffizienten einen *Gang*. Auf Grund des *allgemeinen* Zeitgesetzes berechnen sich *gangfreie* Koeffizienten und aus letzteren die *Dissoziationskonstante* der unterchlorigen Säure in Übereinstimmung mit dem bekannten Werte dieser Gleichgewichtskonstante.