

Über die Kontinuität der Bleichlaugenkinetik

Von

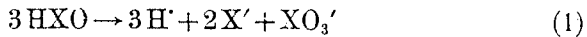
A. SKRABAL

ordentl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 11. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 1. 1939)

In den Lösungen von unterhalogeniger Säure und ihren Salzen verlaufen die *Disproportionierungen*:



als Zeitreaktionen, die mit einem *Rückgang des Bleichvermögens* verbunden sind, da die Halogenate weniger wirksam sind als die Hypohalogenite. Mit X ist ein Halogen der Triade ClBrJ bezeichnet.

Wenn die Acidität der Lösung entsprechend *groß* ist, ist (1) *alleinige Bruttoreaktion*, und die unterhalogenige Säure verschwindet nach dem *Zeitgesetz*:

$$\frac{-d[\text{HXO}]}{dt} = \frac{[\text{H}'][\text{X}'][\text{HXO}]^3}{\Lambda_1[\text{H}]^2[\text{X}'] + \Lambda_2[\text{HXO}]}, \quad (I)$$

wo Λ_1 und Λ_2 nach:

$$\Lambda_1 K_1 = 1 \quad \Lambda_2 K_2 = 1 \quad (3)$$

reziproke Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

Ist hingegen die Acidität entsprechend *gering*, so ist (2) *alleinige Bruttoreaktion*, und da das Gleichgewicht zwischen der unterhalogenigen Säure und ihrem Ion ein *laufendes* ist, so folgt aus (1) für das *Zeitgesetz* der Reaktion (2):

$$\frac{-d[\text{XO}']}{dt} = \frac{[\text{H}]^2[\text{X}'][\text{XO}']^3}{\delta^2 \{ \delta \Lambda_1 [\text{H}][\text{X}'] + \Lambda_2 [\text{XO}'] \}}, \quad (II)$$

wo δ die Dissoziationskonstante der unterhalogenigen Säure ist.

Die Reaktion (2) ist aber auch in jenen Lösungen Bruttoreaktion, die aus Hypohalogenit und unterhalogeniger Säure bereitet sind, und zwar ins solange, als $[\text{XO}']$ gegenüber $[\text{HXO}]$ noch kommensurabel ist. Weil in diesen Lösungen die Acidität nach:

$$[\text{H}'][\text{XO}'] = \delta[\text{HXO}] \quad (4)$$

definiert ist, so folgt für ihre Kinetik aus (I) oder (II):

$$\frac{-d[\text{XO}']}{dt} = \frac{\delta[\text{X}'][\text{HXO}]^2[\text{XO}']}{\delta^2\Lambda_1[\text{X}'][\text{HXO}] + \Lambda_1[\text{XO}']^2} \quad (\text{III})$$

wo $[\text{HXO}] = u = \text{konst.}$ ist, da HXO in der Bruttogleichung (2) *nicht* aufscheint.

Die Bleichlaugen können als wirksamen Bestandteil auch *freies Halogen* und Polyhalogenion — vor allem *Trihalogenion* — enthalten. Die Konzentration Φ des *bleichenden Hologens* setzt sich daher nach:

$$\Phi = [\text{X}_3'] + [\text{X}_2] + [\text{HXO}] + [\text{XO}'] \quad (5)$$

zusammen¹. Wenn in dieser Summe *ein* Glied *groß* ist gegenüber allen anderen, so können letztere *vernachlässigt* werden, und die Disproportionierung verläuft nach *einer* Bruttoreaktion. Eine *einzige* Bruttoreaktion liegt aber auch dann vor, wenn von den Gliedern der Gleichung (5) nur *eines variabel*, die anderen verschwindend klein oder *konstant* sind, weil letztere in der *Zeitableitung* von Φ ebenso *verschwinden* wie die zu vernachlässigenden Glieder. Ein Beispiel ist die Chloratbildung in der Lösung von HClO und ClO'. Die beiden ersten Glieder in (5) sind verschwindend *klein*, das dritte *groß* und *konstant*, das vierte *groß* und *variabel*. Die Zeitableitung von Φ ist alsdann durch die von $[\text{XO}']$ gegeben, entsprechend dem Verlauf von (2) als *einzige* Bruttoreaktion. Noch klarer sieht man vom Standpunkt der Theorie der „*Zwischenstoffreaktionen*“². Die Glieder der Summe (5), welche verschwindend *klein* sind, sind „*Instabile*“, die anderen, die *nicht* vernachlässigt werden dürfen, „*Stabile*“. Die *Instabilen* können in den „*Teilreaktionen*“ aufscheinen — und nach dem angenommenen Reaktionsmechanismus tun sie es auch — aber in dem *Zeitgesetz der Bruttoreaktion* — hier die Gleichung (III) — müssen sie *fehlen*. Die *Stabilen* können in dem *Zeitgesetz* aufscheinen. Treten sie auch in den *Bruttoreaktionen* auf, so sind sie „*Reaktanten*“ und von *veränderlicher* Konzentration. Treten

¹ Eine solche Summierung hat das Bestehen eines „*Gesamtumsatzes*“ zur Voraussetzung, alle Glieder der Summe müssen mit demselben Maßstab meßbar sein, und ihre Einheiten müssen derart gewählt werden, daß sie diesem Maßstab entsprechen. In unserem Falle ist die *gewählte Einheit* — Mol je Liter — eine geeignete, denn *jeder* der vier Stoffe erzeugt je Mol *gleichviel* Halogenat. Die Menge des gebildeten Halogenats entspricht dem *Gesamtumsatze*. Vgl. A. SKRABAL, Oesterr. Chem.-Ztg. 41 (1938) 32.

² Vgl. u. a. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

sie *nur* im Zeitgesetz auf — wie etwa HXO in dem Zeitgesetz (III) — so sind sie „Katalysatoren“ von *konstanter* Konzentration.

Die einzelnen Formen des Bleichhalogens in (5) sind voneinander nicht unabhängig, sondern miteinander durch das Gleichgewicht (4) und die *Gleichgewichte*:

$$[\text{HXO}][\text{X}'][\text{H}'] = \sigma[\text{X}_2] \quad (6)$$

$$[\text{X}_2][\text{X}'] = \tau[\text{X}_3'] \quad (7)$$

verknüpft. Sie berechnen sich somit aus Φ nach:

$$\left. \begin{aligned} \Psi[\text{X}_3'] &= [\text{H}']^2[\text{X}']^2\Phi & \Psi[\text{X}_2] &= \tau[\text{H}']^2[\text{X}']\Phi \\ \Psi[\text{HXO}] &= \tau\sigma[\text{H}']\Phi & \Psi[\text{XO}'] &= \tau\sigma\delta\Phi \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

worin bedeutet:

$$\Psi = [\text{H}']^2[\text{X}']^2 + \tau[\text{H}']^2[\text{X}'] + \tau\sigma[\text{H}'] + \tau\sigma\delta \quad (9)$$

Sowie *eines* der Glieder in (9) größer ist gegenüber allen anderen, liegt das Bleichhalogen in einer *einzig*en Form vor.

Führen wir [HXO] bzw. [XO'] aus (8) in eine der Zeitgleichungen (I) bis (III) ein, so resultiert die *allgemeine Gleichung*:

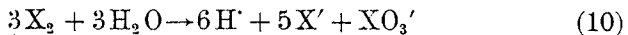
$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{\tau^2\sigma^3[\text{H}']^3[\text{X}']\Phi^2}{\Psi^2\{\Psi\Lambda_1[\text{H}'][\text{X}'] + \tau\sigma\Lambda_2\Phi\}} \quad (IV)$$

Die Zeitgesetze (I) bis (III) sind Sonderformen dieses *allgemeinen Zeitgesetzes* und der Beziehungen (5), (8) und (9).

Weitere Sonderformen sind das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{X}_2]}{dt} = \frac{\sigma^3[\text{X}_2]^3}{[\text{H}'][\text{X}']\{\Lambda_1[\text{H}']^2[\text{X}']^2 + \sigma\Lambda_2[\text{X}_2]\}} \quad (V)$$

der Bruttoreaktion:



und das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{X}_3']}{dt} = \frac{\tau^2\sigma^3[\text{X}_3']^3}{[\text{H}'][\text{X}']^2\{\Lambda_1[\text{H}']^2[\text{X}']^2 + \tau\sigma\Lambda_2[\text{X}_3']\}} \quad (VI)$$

der Bruttoreaktion:

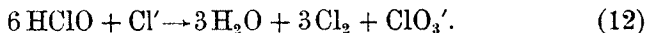


Es wäre verfehlt, die *allgemeine Gleichung* (IV) als die einer *Nebenwirkung* im *üblichen Sinne* aufzufassen, denn die Reaktanten *dieser* Nebenwirkung — die einzelnen Formen des Bleichhalogens — sind wie gesagt voneinander *nicht unabhängig*, wie das bei gewöhnlichen Nebenreaktionen der Fall ist, sondern sie sind miteinander durch die Gleichgewichtsbeziehungen (4), (6)

und (7) *verknüpft*. Bei den Vorgängen, die statthaben, wenn man bleichendes Halogen mit einer Lösung von entsprechender Acidität zusammenbringt, handelt es sich um eine *Zweiaktreaktion*³. Im *ersten*, sehr *raschen* Reaktionsakte verlaufen *zwischen* den Formen des Bleichhalogens Vorgänge, die zu den Gleichgewichten (4), (6) und (7) führen. In dem darauffolgenden *zweiten*, *langsamen* Reaktionsakte reagieren die Formen des Bleichhalogens unter *Aufrechterhaltung* der Gleichgewichte (4), (6) und (7), die nunmehr *laufende* Gleichgewichte sind, nach dem Zeitgesetze (IV) zu Halogenid und Halogenat.

Die Umsätze nach den Nebenreaktionen des *zweiten* Reaktionsaktes werden daher nicht nur von den Umsatzvariablen der letzteren, sondern auch von den Gleichgewichtsbeziehungen bestimmt. Das Ergebnis der Rechnung⁴ ist eine derart komplizierte Differentialgleichung, daß man mit ihr rechnerisch und experimentell nichts anzufangen vermag. Die Notwendigkeit der Einführung von Gleichgewichtsbeziehungen in den kinetischen Ansatz entfällt, wenn der Vorgang nach einer *einzig* *Bruttogleichung* verläuft. Die laufenden Konzentrationen folgen alsdann aus der Stöchiometrie der Bruttoreaktion *allein*, und es resultieren *einfache* Ansätze, die leicht zu integrieren und experimentell überprüfbar sind. Das Hinarbeiten auf eine *einzig* Bruttoreaktion ist immer erfolverbürgend.⁵

Die bisher angeführten Bruttoreaktionen sind nicht die einzigen, die im Experimente zu beobachten sind. So haben vor etwa hundert Jahren J. L. GAY-LUSSAC und namentlich A. W. WILLIAMSON⁶ gezeigt, daß Chloride auf unterchlorige Säure unter Bildung von Chlor und Chlorat einwirken. Die Reaktion erfolgt nach der *Bruttogleichung*:



Diese Bruttoreaktion läßt sich auf *einen* der bisher erwähnten Bruttovorgänge als *Zeitvorgang* und auf die *raschen* Reaktionen als *laufende Gleichgewichte* zurückführen. Letztere sollen durch das Zeichen \rightleftharpoons gekennzeichnet werden. Bei der *Addition* der Einzelgleichungen fallen die Instabilen, das sind die in der Gleichung (12) *nicht* aufscheinenden Stoffe, heraus, und es re-

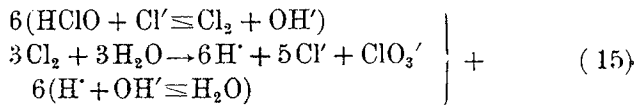
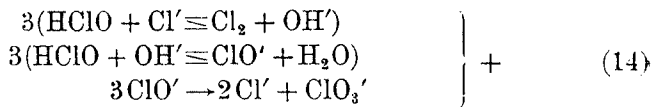
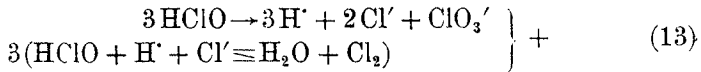
³ Vgl. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 309.

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

⁵ Vgl. z. B. A. SKRABAL u. A. M. HUGETZ, Mh. Chem. 47 (1926) 17.

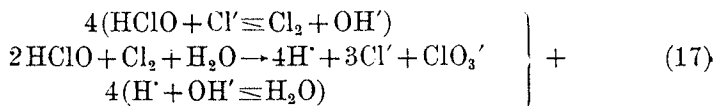
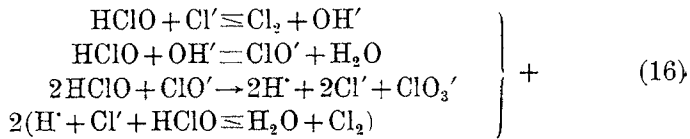
⁶ Über die ältere Literatur siehe A. SKRABAL, Mh. Chem. 28 (1907) 319.

sultiert die Gleichung (12) als Bruttogleichung. Entsprechend den drei Bruttovorgängen (1), (2) und (10) sind drei Schemata möglich, die zu (12) als Bruttoergebnis führen:



Das *Gesamtergebnis* ist stets der Verlauf der Chloratbildung nach der stöchiometrischen Gleichung (12).

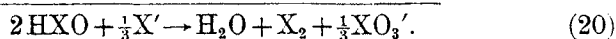
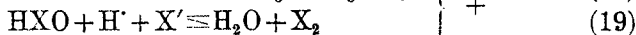
Wenn aus bleichendem Halogen *ein* Mol Halogenat entstehen soll, so müssen *drei* Mole Bleichhalogen in Reaktion treten. In den vorstehenden Schemata sind es drei *identische* Mole. Sie können aber auch *verschiedene* Mole sein. Als *Beispiele* führe ich zwei Schemata an:



Wie wir bisher *alle* Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze auf *einen Bruttovorgang* (1) und *sein Zeitgesetz* (I) zurückgeführt haben, so läßt sich auch das Zeitgesetz der Reaktion (12) als Bruttovorgang auf die Zeitgleichung (I) zurückführen, denn in den Schemata (13) bis (15) sind als *Zeitvorgänge* die bereits erledigten Reaktionen enthalten. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß dasselbe für die Zeitvorgänge in (16) und (17) zutrifft, weil die einzelnen Formen des Bleichhalogens annahmegemäß miteinander durch laufende Gleichgewichte verknüpft sind.

Wir wollen die *gestellte Rechenaufgabe*, die Aufdeckung des Zeitgesetzes der Bruttoreaktion (12), an der Hand des Schemas

(13) lösen. Die beiden Teilreaktionen und ihr Bruttoergebnis bringen wir auf die Form:



Die Einheiten von Λ_1 und Λ_2 in dem Zeitgesetz (I) sind derart gewählt, daß sie sich auf 1 Mol Bleichhalogen je Liter beziehen, das bei der Disproportionierung ein Drittel Mol Halogenat liefert. In unserem Schema verschwindet nach (18) ein Mol HXO unter Bildung von einem Drittel Mol XO_3^{\cdot} , in (19) verschwindet aber ein *weiteres* Mol HXO unter Bildung von X_2 , also *ohne* Änderung des Gehaltes an bleichendem Halogen. Daher ist im Gesamtvorgange (20) *nicht mehr* die Zeitableitung von $[\text{HXO}]$, sondern nur mehr:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{3d[\text{XO}_3^{\cdot}]}{dt} \quad (21)$$

ein Maß für die Abnahme des Bleichvermögens in Ansehung der Einheiten von Λ_1 und Λ_2 . Wir haben daher die Zeitgleichung:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{[\text{H}^{\cdot}][\text{X}^{\cdot}][\text{HXO}]^2}{\Lambda_1[\text{H}^{\cdot}]^2[\text{X}^{\cdot}] + \Lambda_2[\text{HXO}]^2} \quad (22)$$

und nichts weiteres zu tun, als für $[\text{H}^{\cdot}]$ seinen Wert einzusetzen.

Die Bruttogleichung (20) enthält neben der *schwachen Säure* HXO nur „neutrale Stoffe“. Man könnte daher einen Augenblick daran denken, die Acidität durch

$$[\text{H}^{\cdot}] = \sqrt{\delta[\text{HXO}]}$$

darzustellen, welche Gleichung für nicht zu verdünnte Lösungen, das heißt für solche, in welchen $[\text{H}^{\cdot}]$ gegenüber $[\text{HXO}]$ verschwindend klein ist, Gültigkeit besitzt. Das wäre weit *verfehlt*. In unserem Schema ist (19) ein *laufendes Gleichgewicht*, in welchem neben lauter Stablen nur H^{\cdot} als *Instabiles* aufscheint. Daher muß letzteres nach (19) durch die Gleichgewichtsbeziehung definiert sein. Setzen wir aus (6) das $[\text{H}^{\cdot}]$ in (22) ein, so erhalten wir als Zeitgesetz der Bruttoreaktion (20):

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{\sigma[\text{X}^{\cdot}][\text{X}_2][\text{HXO}]^2}{\sigma^2\Lambda_1[\text{X}_2]^2 + \Lambda_2[\text{X}^{\cdot}][\text{HXO}]^2} \quad (\text{VII})$$

Da nur *eine* Bruttoreaktion vorliegt, sind die beiden Formen HXO und X_2 des bleichenden Halogens miteinander durch *eine*

Umsatzvariable, eben die der Bruttoreaktion, stöchiometrisch verknüpft, und die weitere Rechnung ist sehr einfach.

Im Sinne der Bruttogleichung und der gewählten Einheiten gilt für die laufenden Konzentrationen:

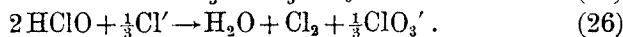
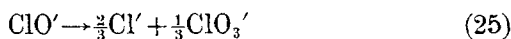
$$\left. \begin{aligned} [\text{HXO}] &= a - 2x & [\text{X}_2] &= c + x \\ [\text{X}'] &= b - \frac{1}{3}x & [\text{XO}_3'] &= d + \frac{1}{3}x \\ \Phi &= [\text{HXO}] + [\text{X}_2] & &= a + c - x \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

und wir erhalten aus (VII):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sigma(b - \frac{1}{3}x)(c+x)(a-2x)^4}{\sigma^2\lambda_1(c+x)^2 + \lambda_2(b - \frac{1}{3}x)(a-2x)^3} \quad (24)$$

welche Gleichung leicht zu integrieren und im Experimente zu überprüfen ist.

Im Falle des *Chlors* ist die Bruttoreaktion (20) unschwer zu realisieren, indem man von einer Lösung von HClO und NaClO *ausgeht*. Alsdann verlaufen zeitlich nacheinander *zwei* Bruttovorgänge:



Während des ersten Vorganges ist Cl₂ instabil und ClO' stabil, während des zweiten umgekehrt Cl₂ stabil und ClO' instabil. In der *Zwischenzeit* sind Cl₂ und ClO' stabil, *beide* Vorgänge sind Bruttoreaktionen und daher besteht *kein* einfaches Zeitgesetz. Diese Zwischenzeit währt nicht lange. *Vor* ihr gilt das Zeitgesetz (III), *nach* ihr das Zeitgesetz (VII), und die Endkonzentrationen von (25) sind die Anfangskonzentrationen von (26).

Ein Wort wäre noch über die Reaktion in den „reinen Lösungen von Hypohalogenit“ zu sagen. In ihnen ist die Acidität durch die Hydrolyse des Hypohalogenits und damit *schlecht definiert*, das Reaktionssystem ist „wackelig“. Allbekannt sind die Erscheinungen bei den Chlorbleichlaugen, die man durch Einleiten von Chlor in Alkalilauge erhält. Ein kleiner Überschuß an Lauge *stabilisiert* ungemein, ein kleiner Überschuß an Chlor erhöht die Acidität und macht die Chloratbildung *rasch* verlaufend, entsprechend dem Bruttovorgang (2) und seinem Zeitgesetz (II) im Zusammenhalt mit den Gleichgewichten (4) und (6).

Übersehen wir nunmehr *alle* Zeitgesetze, die sich auf ein *einziges* Zeitgesetz mit *zwei* Geschwindigkeitskoeffizienten und auf *Gleichgewichte* zurückführen lassen, so ist festzustellen, daß sich in den

Nennern derselben stets eine *Summe* vorfindet. Ist ein Glied der Summe *groß* gegenüber dem anderen, so *entarten* die Zeitgesetze zu „*Grenzzeitgesetzen*“. Ist das *erste* Glied vorherrschend, so enthält das Grenzzeitgesetz das Bleichhalogen in der *dritten* Potenz und es resultieren die Φ^3 -Gesetze, überwiegt das *zweite* Glied des Nenners, so erscheint das Bleichhalogen in der *zweiten* Potenz, das Grenzzeitgesetz ist ein Φ^2 -Gesetz.

Unsere Zeitgleichungen erheben Anspruch darauf, für alle *drei* Halogene über den *ganzen Bereich* der variablen Konzentrationen zu gelten und derart in der *Bleichlaugenkinetik*, welche von einer verwirrenden Mannigfaltigkeit und scheinbaren Regellosigkeit ist, die *Kontinuität* herzustellen. Nur in jenen Gebieten der Acidität, wo $[HXO]$ gegenüber $[XO']$ *ganz verschwindend klein* ist, treten *andere* Zeitgesetze in Erscheinung. Es sind das die Zeitgesetze der „*langsamen Reaktionen in stark alkalischer Lösung*“, welche letztere zu unseren Reaktionen der *raschen* Halogenatbildung wahrscheinlich im Verhältnis von Nebenwirkungen stehen.

In der folgenden Zusammenstellung stehen an erster Stelle die Nummern des Zeitgesetzes, dann die der dazugehörigen Bruttoreaktion und schließlich die beiden *entarteten* Formen des Zeitgesetzes, das Φ^3 - und das Φ^2 -Gesetz.

Tabelle 1.

(I)	(1)	$K_1 \frac{[HXO]^3}{[H]}$	$K_2 [H'] [X'] [HXO]^2$
(II)	(2)	$\frac{K_1}{\delta^3} [H']^2 [XO']^3$	$\frac{K_2}{\delta^2} [H']^3 [X'] [XO']^2$
(III)	(2)	$\frac{K_1}{\delta} [HXO]^2 [XO']$	$K_2 \delta \frac{[X'] [HXO]^3}{[XO']}$
(V)	(10)	$K_1 \sigma^3 \frac{[X_2]^3}{[H']^4 [X']^3}$	$K_2 \sigma^2 \frac{[X_2]^2}{[H'] [X']}$
(VI)	(11)	$K_1 \sigma^3 \tau^3 \frac{[X_2]^3}{[H']^4 [X']^3}$	$K_2 \sigma^2 \tau^2 \frac{[X_2]^2}{[H'] [X]^3}$
(VII)	(12)	$\frac{K_1 [X'] [HXO]^4}{\sigma [X_2]}$	$K_2 \sigma [X_2] [HXO]$

Wie ersichtlich, sind die *Koeffizienten* der entarteten Zeitgesetze miteinander durch *Gleichgewichtskonstante* verknüpft. Ihre Werte sind für die drei Halogene die folgenden:

Tabelle 2.

	τ	σ	δ
Chlor	—	$4'6 \cdot 10^{-4}$	$5'6 \cdot 10^{-8}$
Brom	0'063	$5'2 \cdot 10^{-9}$	$2'0 \cdot 10^{-11}$
Jod	0'0013	$3'0 \cdot 10^{-13}$	—

Man vermag daher aus den Geschwindigkeitskoeffizienten *Gleichgewichtskonstante* und umgekehrt aus *einem* Geschwindigkeitskoeffizienten die *anderen* mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten zu berechnen.

Die Grenzzeitgesetze sind im Experimente nur *schwer* zu realisieren und *ungleich* bei den drei Halogenen.

Beim *Jod* folgt die Bruttoreaktion (1) im wesentlichen dem Φ^2 -Gesetz. Die gemessene Konstante in $K_2 = 8'7 \cdot 10^{15}$. Um das Φ^3 -Gesetz zu verwirklichen, muß man mit der Konzentration von Wasserstoffion und Jodion so hoch hinauf gehen, daß das Bleichhalogen als Jod und Trijodion vorliegt. Aus dem gemessenen $K_1 \sigma^3 \tau^3 = 2'3 \cdot 10^{-45}$ berechnet sich $K_1 = 38$. Bei der Rechnung gehen die Fehler in σ und τ mit *hohen* Potenzen in das Rechenresultat ein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim *Brom*. Es wurde gemessen $K_2 = 2'0 \cdot 10^{12}$ und $K_1 \sigma^3 \tau^3 = 2'4 \cdot 10^{-33}$, woraus sich $K_1 = 6'8 \cdot 10^{-5}$ berechnet.

Ganz anders beim *Chlor*. Hier lassen sich die Φ^3 -Gesetze in den Bruttoreaktionen (1) und (2) über einen *weiten Bereich der Acidität* verwirklichen. Aus den Konstanten der drei Φ^3 -Gesetze folgt die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure im Mittel zu $\delta = 5'6 \cdot 10^{-8}$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit statischen Messungen.⁷ Aus der FOERSTERSCHEN Konstante $k = K_1 : \delta = 1'6$ folgt $K_1 = 9'0 \cdot 10^{-8}$. Diese sowie alle anderen Konstanten beziehen sich auf die Temperatur 25°.

Dagegen ist es noch nicht gelungen, ein Φ^2 -Gesetz beim Chlor zu verwirklichen. Es sind jedoch Anzeichen vorhanden, daß das Φ^2 -Gesetz *mit im Spiele* ist. Nach den nichtdegenerierten Zeitgesetzen (I), (II) und (III) vermag der Vorgang der Chloratbildung *nur dann zu starten*, wenn *Chlorion* zugegen ist. Analog startet die Reaktion (12) nach (VII) erst bei Gegenwart des Reaktionsproduktes *Chlor*. Auch bei den Reaktionen (1) und (2)

⁷ A. SKRAHAL und A. BERGER, Mh. Chem 70 (1937) 168 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 168.

ist *Chlorion Reaktionsprodukt*. Die Reaktionen sind demnach *autokatalytisch*, und die nach den Φ^3 -Gesetzen berechneten Koeffizienten zeigen einen deutlichen *Anstieg*. Die Beschleunigung durch *Chlorion* hat jedoch seine *Grenze* erreicht, wenn das Chlorion entsprechend *groß* geworden ist. Wird dem Reaktionsgemisch von Haus aus gehörig viel Chlorion zugegeben, so bleibt die Beschleunigung ganz aus. Mit diesem Sachverhalt sind allein die vollkommenen Zeitgesetze (I) bis (III) in Übereinstimmung und nicht die durch Degenerierung entstehenden Φ^3 -Gesetze, nach welchen *Chlorion* ganz *ohne* Einfluß sein *sollte*. Bei *kleinem* $[\text{Cl}^-]$ muß also das Λ_2 -Glied des Nenners und damit das Φ^2 -Gesetz berücksichtigt werden.

Ein zweiter Faktor, der die relativen Werte der beiden Nennerglieder bestimmt, ist die *Acidität*. Je *kleiner* die letztere, umso *größer* wird das Λ_2 -Glied. Wie ich vor kurzem dargetan habe⁸, führt jedoch die Verringerung der Acidität alsbald zu den Zeitgesetzen der „*langsamen Reaktionen*“, so daß die Aussichten auf Verwirklichung des Φ^2 -Gesetzes nur gering sind. Eine genauere Durchsicht der vorliegenden Messungen lehrt jedoch, daß in einem *Boratpuffer* noch *vor* Eintritt der langsamen Reaktion das Λ_2 -Glied gegenüber dem Λ_1 -Glied gehörig *kommensurabel* wird. Eine solche Messung ist der *Zeitversuch* 10 von A. SKRABAL und A. BERGER⁹. Im folgenden soll versucht werden, aus diesem Zeitversuch und dem *Zeitversuch* 5 mit dem *kleinsten* Verhältnis $[\text{HClO}]:[\text{ClO}^-]=0.18$ den Wert von Λ_2 zu ermitteln und auf seine Tragfähigkeit zu prüfen.

Wie ich in meiner vor kurzem erschienenen Arbeit dargetan habe, zeigen die nach dem Φ^3 -Gesetz berechneten „*Konstanten*“ einen Gang, während die nach den *nichtdegenerierten* Formeln (I) und (II) berechneten Konstanten des Φ^3 -Gesetzes *gangfrei* sind. Das ist aber keine besondere Leistung, weil sich eine *zweikonstantige* Formel dem experimentellen Befunde naturgemäß *besser anschmiegen muß* als eine *einkonstantige*. Ein wesentlicher Fortschritt liegt erst dann vor, wenn gleichzeitig die Theorie der zweikonstantigen Formel ihre *Tragfähigkeit* erweist. Es wurde daher versucht, aus Versuch 5 und 10 die Konstanten des Φ^3 -Gesetzes *und* des Φ^2 -Gesetzes zu berechnen und aus *beiden* die Dissoziationskonstante δ der unterchlorigen Säure herzuleiten.

⁸ A. SKRABAL, Mh. Chem. 72 (1938) 200, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) 147 (1938) 276.

⁹ A. SKRABAL und A. BERGER loc. cit.

Die *Übereinstimmung* der berechneten Werte ist ein *Prüfstein* für die Theorie der zweikonstantigen Formel.

Die Berechnung von Λ_2 nach (III) und (II) hat die genaue Kenntnis der *Anfangskonzentration von Chlorion* zur Voraussetzung. Letztere ist aber *nicht* oder *nur ungenau* bekannt. Ich war daher gezwungen, das Λ_2 nur aus jenem Reaktionsteile zu berechnen, wo die von Anfang an *vorliegende* Menge des Chlorions *klein* ist gegenüber der im Zuge der Reaktion *gebildeten*. Das ist zutreffend, weil bei der Bereitung unserer seinerzeitigen Reaktionsgemische von Bleichlaugen ausgegangen wurde, die *arm an Chlorion* waren.

Bezüglich der Berechnung der Messung in $\text{NaClO} + \text{HClO}$ sei auf die vorhergehende Arbeit verwiesen. Es bedeutet:

$$\tau_1 = \frac{\partial \Lambda_1}{u^2} \quad (27)$$

$$\tau_2 = \frac{3\Lambda_2}{2\delta u^3} \quad (28)$$

wo u die *konstante* Konzentration von HClO ist.

Die Berechnung der Reaktion in dem *Boratpuffer* nach Zeitgesetz (II) erfolgt nach dem Integral der Gleichung:

$$\tau_1 \frac{dx}{(a-x)^2} + \tau_2 \frac{dx}{(B+x)(a-x)^2} = dt \quad (29)$$

wo

$$\tau_1 = \frac{\delta^2 \Lambda_1}{h^2} \quad (30)$$

$$\tau_2 = \frac{3\delta^2 \Lambda_2}{2h^3} \quad (31)$$

und ferner a und $b = \frac{2}{3}B$ die Anfangskonzentrationen von Hypochlorit und Chlorid sind und $h = [\text{H}'] = \text{konst.}$ ist.

Das Integral von (29) für zwei aufeinanderfolgende Werte der Variablen t und x lautet:

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 M + \tau_2 N = t_2 - t_1 = \vartheta \\ M = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x_2)^2} - \frac{1}{(a-x_1)^2} \right] \\ N = \frac{1}{(a+B)^2} \left[(a+B) \left(\frac{1}{(a-x_2)} - \frac{1}{(a-x_1)} \right) + \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} + \right. \\ \left. + \ln \frac{B+x_2}{B+x_1} \right] \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Aus *zwei* Wertepaaren der Variablen t und x und den zugehörigen M und N berechnen sich die Konstanten τ_1 und τ_2 nach:

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\vartheta_2 N_1 - \vartheta_1 N_2}{M_2 N_1 - M_1 N_2} \\ \tau_2 &= \frac{\vartheta_1 M_2 - \vartheta_2 M_1}{M_2 N_1 - M_1 N_2} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Die derart berechneten τ_1 und τ_2 sind in den Tabellen eingeklammert. Mit ihrer Hilfe wurden dann

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\vartheta - \tau_2 N}{M} \\ \tau_2 &= \frac{\vartheta - \tau_1 M}{N} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

aus den *laufenden* Werten von ϑ , M und N auf *Konstanz* geprüft.

Ich bringe zunächst die Berechnung der Messung in der Lösung von NaClO und HClO.

Versuch 5.

0'1 NaClO + 0'018 HClO + 0'00188 NaCl

ϑ	a-x	B+x	$10^4 k_1$	τ_1	τ_2
—	0'0862	0'0166	—	—	—
162	0'0786	0'0242	5'70	1090	1334
148	0'0721	0'0307	5'83	(1306)	(1986)
873	0'0403	0'0625	6'66	1361	2760
196	0'0350	0'0678	7'19	1349	4000
2783	0'0042	0'0986	7'62	(1306)	(2077)
				1280	2040

Die nach dem Φ^3 -Gesetz berechnete Konstante k_1 zeigt einen stark *ansteigenden Gang*, die Konstanten τ_1 und τ_2 sind *gangfrei*. Bei der Mittelung von τ_2 wurde der Wert 4000 weggelassen. Er ist sichtlich fehlerhaft und infolge des kleinen Zeitintervalls von geringem Gewichte. Die Ungenauigkeit in B belastet praktisch allein den Wert von τ_2 .

Die folgende Tabelle bringt die Neuberechnung der Messung in einem Boratpuffer mit $[H^+] = 12 \cdot 10^{-10}$.

Versuch 10.

0'5 NaClO + 0'2 NaBO₂ + 0'4 HBO₂

ϑ	a-x	x	$10^4 k_2$	τ_1	τ_2
—	0'4626	0'0374	—	—	—
414	0'4522	0'0478	2'63	(1881)	(178)
1058	0'4232	0'0768	3'28	1781	163
1356	0'3893	0'1197	3'74	1893	180
1438	0'3582	0'1418	4'15	(1880)	(176)
				1860	174

Abermals zeigt die nach dem Φ^3 -Gesetz berechnete Konstante k_3 einen starken Anstieg, während τ_1 und τ_2 gangfrei sind. Bei der Berechnung von N fällt das *letzte* Glied stark ins Gewicht. Da B unbekannt aber klein ist, durfte die Berechnung von N erst von der Zeit ab erfolgen, wo x gehörig groß gegenüber B ist. Es wurde $B=0$ gesetzt.

Nach den Formeln (27) bis (31) berechnet sich die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure aus dem Φ^3 -Gesetz zu:

$$\delta = \frac{h}{u} \sqrt[3]{\frac{\tau_1}{\pi_1}} \quad (35)$$

und aus dem Φ^2 -Gesetz zu:

$$\delta = \frac{h}{u} \sqrt[3]{\frac{\tau_2}{\pi_2}} \quad (36)$$

wo $u=0.018$ und $h=12 \cdot 10^{-10}$. Hiernach erhält man aus (35) $\delta=8.0 \cdot 10^{-8}$ und aus (36) $\delta=2.9 \cdot 10^{-8}$ in hinreichender Übereinstimmung. Damit ist die Tragfähigkeit der Zeitgesetze (II) und (III) der Chlorreaktion erwiesen.

Zur Berechnung der Konstante K_2 des Φ^2 -Gesetzes wollen wir *umgekehrt* $\delta=5.6 \cdot 10^{-8}$ als *gegeben* annehmen. Alsdann folgt aus (28) $K_2=2.25 \cdot 10^9$ und aus (31) $K_2=1.57 \cdot 10^{10}$, aus *beiden* Werten das geometrische Mittel $K_2=5.9 \cdot 10^9$.

Die Konstanten der drei Halogenreaktionen und ihre reziproken Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	K_1	Λ_1	K_2	Λ_2
Cl	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^7$	$5.9 \cdot 10^9$	$1.7 \cdot 10^{-10}$
Br	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$
J	38	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{-16}$

Bis auf den Wert von K_1 des Chlors sind alle anderen *Orientierungswerte*, die um einige Zehnerpotenzen verfehlt sein können. Ihre definitive Festlegung muß neuen, genauen Messungen, die wir in unser Programm aufgenommen haben, vorbehalten bleiben.

Nichtsdestoweniger können die Geschwindigkeitskoeffizienten der Tabelle 3 zur *Deutung der Erscheinungen*, die die drei Bleichlaugenreaktionen bieten, herangezogen werden. Wird $[H']=h$ und $[X']=s$ bezeichnet, so gilt für den „*Schwerpunkt des Zeitgesetzwechsels*“ nach dem Zeitgesetz (IV) der Bruttoreaktion $3 \Phi \rightarrow XO_3'$;

$$\Lambda_1 [(s + \tau) s h^2 + \tau \delta (h + \delta)] h s = \tau \delta \Lambda_2 \Phi. \quad (37)$$

Hinsichtlich der Variablen ist diese Gleichung *dritten* Grades in h und s und *ersten* Grades in Φ . Nimmt man für s und Φ die gangbaren mittleren Werte an, so ließe sich aus der kubischen Gleichung jenes h berechnen, bei welchem das „Zeitgesetz umschlägt“ wo also die *Grenzzesetze nicht* gelten, sondern nur die *allgemeine Gleichung* mit dem Λ_1 - und dem Λ_2 -Glide. Die *Konstanten* der Gleichung (37) sind zu *wenig genau*, um dieses h aus der *kubischen Gleichung berechnen* zu können. Wohl aber läßt es sich für die *Brom- und Jodreaktion* zu 10^{-9} bis 10^{-7} schätzen. In *Lösungen, die weniger sauer* sind, gilt das Φ^2 -Gesetz, die *stärker sauer* sind, das Φ^3 -Gesetz. Im ersteren Falle ist nach den Werten der Konstanten $\Phi = [\text{HXO}] + [\text{XO}']$, im letzteren Falle $\Phi = [\text{X}_3'] + [\text{X}_2]$. So erklärt es sich, warum alle Bemühungen, das Φ^3 -Gesetz in *Lösungen von HXO und XO'* zu verwirklichen, *gescheitert* sind.

Ganz anders bei der *Chlorreaktion*. Hier *degeneriert* die kubische Gleichung (37) zur *quadratischen*:

$$\Lambda_1 (h + \delta) h s = \Lambda_2 \Phi \quad (38)$$

und zur *linearen*:

$$\Lambda_1 \delta h s = \Lambda_2 \Phi, \quad (39)$$

und setzt man $s = \Phi$, so folgt aus letzterer:

$$h = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1 \delta} = 2.7 \cdot 10^{-10}. \quad (40)$$

Für diese Acidität ist $\Phi = [\text{ClO}']$. Das Φ^2 -Gesetz ist daher nur in noch *stärker alkalischen* Lösungen zu verwirklichen, in wesentlich *saureren* Lösungen gilt das Φ^3 -Gesetz. In dem ganzen weiten Bereich der „*raschen Chloratbildung*“ dominiert also das Φ^3 -Gesetz. Das Φ^2 -Gesetz macht sich lediglich in der *autokatalytischen Beschleunigung* der nach dem Φ^3 -Gesetz berechneten Geschwindigkeit geltend. Das nämliche folgt für die *Bruttoreaktion* (12). Nach ihrem *Zeitgesetz* (VII) findet der *Umschlag* bei:

$$\sigma^2 \Lambda_1 [\text{Cl}_2]^2 = \Lambda_2 [\text{Cl}'] [\text{HClO}]^3 \quad (41)$$

statt. Für $\text{Cl}' = [\text{HClO}] = 0.1$ folgt hieraus $[\text{Cl}_2] = 8.5 \cdot 10^{-8}$. Bei einigermaßen *erheblicheren* Konzentrationen des Reaktionsproduktes Cl_2 geht also das *Zeitgesetz* (VII) in das Φ^3 -Gesetz:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{K_1 [\text{Cl}'] [\text{HClO}^4]}{\sigma [\text{Cl}_2]} \quad (42)$$

als Grenzgesetz über, das also im *Experimente* zu beobachten sein wird.

Was die *Grenzzeitgesetze* anlangt, so geht aus ihren Formen in Tabelle 1 hervor, daß die Geschwindigkeit $-d\Phi/dt$ durch ein *Maximum* gehen kann, wenn das *Bleichhalogen* seine *Form wechselt*. Die Maximumsbedingungen lassen sich leicht ableiten.

Nach dem Φ^3 -Gesetz liegt ein Maximum für

$$h = -\frac{\tau\sigma}{8(s+\tau)s} + \sqrt{\left[\frac{\tau\sigma}{8(s+\tau)s}\right]^2 + \frac{\tau\sigma\delta}{2(s+\tau)s}} \quad (43)$$

vor. Nach dem Φ^2 -Gesetz lautet die Maximumsbedingung für ein gegebenes $s = [X']$:

$$h = \frac{\tau\sigma}{2(s+\tau)s} + \sqrt{\left[\frac{\tau\sigma}{2(s+\tau)s}\right]^2 + \frac{3\tau\sigma\delta}{(s+\tau)s}} \quad (44)$$

und für ein gegebenes $h = [H']$:

$$s = -\frac{\tau}{6} + \sqrt{\frac{\tau^2}{36} + \frac{\tau\sigma(h+\delta)}{3h^2}} \quad (45)$$

Diese Wurzeln nehmen durch Degenerierung *einfache* Werte an, sowie *eine* der Formen des Bleichhalogens *verschwindend klein* ist.

So folgt aus (43) und (44) für ein *konstantes* s :

Tabelle 4.

Ges.	h	Ψ	$[X_2'] + [X_2]$	$[HXO]$	$[XO']$
Φ^3	2δ	$3\tau\sigma\delta$	0	$\frac{2}{3}\Phi$	$\frac{1}{3}\Phi$
Φ^3	$\sqrt{\frac{\tau\sigma\delta}{2(s+\tau)s}}$	$\frac{3}{2}\tau\sigma\delta$	$\frac{1}{3}\Phi$	0	$\frac{2}{3}\Phi$
Φ^2	$\frac{\tau\sigma}{(s+\tau)s}$	$\frac{2\tau^2\sigma^2}{(s+\tau)s}$	$\frac{1}{2}\Phi$	$\frac{1}{2}\Phi$	0
Φ^2	$\sqrt{\frac{3\tau\sigma\delta}{(s+\tau)s}}$	$4\tau\sigma\delta$	$\frac{3}{4}\Phi$	0	$\frac{1}{4}\Phi$

und für ein *konstantes* h nach (45):

Tabelle 5.

Ges.	s	Ψ	$[X_2']$	$[X_2]$	$[HXO] + [XO']$
Φ^2	$\frac{\sigma(h+\delta)}{h^2}$	$2\tau\sigma(h+\delta)$	0	$\frac{1}{2}\Phi$	$\frac{1}{2}\Phi$
Φ^2	$\sqrt{\frac{\tau\sigma(h+\delta)}{3h^2}}$	$\frac{4}{3}\tau\sigma(h+\delta)$	$\frac{1}{4}\Phi$	0	$\frac{3}{4}\Phi$

Wie aus den *Koeffizienten* der Zeitgesetze, so lassen sich auch aus den *Geschwindigkeitsmaxima* Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege ermitteln.

Von dem „*Reaktionsmechanismus*“ oder dem „*Reaktionsschema*“ der Halogenatbildung war bisher noch *nicht* die Rede, und das mit *Absicht*. Denn die Zeitgleichung (I) und die aus ihr unter der Voraussetzung der laufenden Gleichgewichte (4), (6) und (7) hergeleiteten weiteren Zeitgesetze sind lediglich der *Ausdruck der experimentellen Erfahrung*. Genauer gesagt: Man hätte diese Zeitgesetze unabhängig von irgendwelchen hypothetischen Annahmen über den Reaktionsmechanismus *rein empirisch* auffinden können. Dieser Weg *ohne eine Arbeitshypothese* wäre aber ein sehr mühseliger gewesen, und tatsächlich wurde bei der Aufdeckung der Zeitgesetze von solchen Arbeitshypothesen reichlich Gebrauch gemacht. Letztere führten schließlich zu einem *Generalschema*, aus welchem sowohl die Zeitgesetze der *Halogenatbildung* als auch die der inversen Reaktionen des *Halogenatzerfalls* hervorgehen. Weil die Zeitgesetze von Bruttoreaktionen *mehrdeutig*, grundsätzlich unendlich vieldeutig sind, ist ein solches Schema *nicht absolut beweisbar*. Wohl aber *darf* man von dem Schema verlangen, daß seine Urreaktionen *wahrscheinlich* sind, und *muß* von ihm verlangen, daß es zu den im Experimente zu beobachtenden *Zeitgesetzen* führt. Diesen Forderungen wird das *Generalschema*, über das ich wiederholt berichtet habe, gerecht.

Der *charakteristische Zug* unseres Generalschemas ist der folgende. Zur Bildung *eines* Mols Halogenat müssen notwendig *drei* Mole Bleichhalogen in Reaktion treten. Zunächst treten *nur zwei* Mole Bleichhalogen miteinander in Reaktion, und im Zuge der Reaktionsfolge bildet sich ein *Instabiles*, das mit dem *dritten* Mol Bleichhalogen in Wechselwirkung tritt.

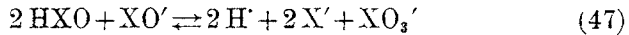
Älter als unsere Auffassung des Reaktionsmechanismus ist die von F. FOERSTER¹⁰, die bis auf unsere Tage immer wieder ihre Vertreter fand. Nach ihr gehen die *drei* Mole Bleichhalogen in Form von einem Mol XO' und zwei Molen HXO auf *einmal* in Reaktion, so daß das Zeitgesetz der in Lösungen von NaXO und HXO verlaufenden Bruttoreaktion (2) lautet:

$$-\frac{d[XO']}{dt} = k [HXO]^2 [XO']. \quad (46)$$

¹⁰ F. FOERSTER und F. JORRE, J. prakt. Chem. **59** (1899) 53 und F. FOERSTER, ebenda **63** (1901) 141 und Z. Elektrochem. **23** (1916) 137.

Es ist identisch mit dem *einen* aus unserer Zeitgleichung (III) fließenden *Grenzzeitgesetz* (Tabelle 1), wobei zwischen dem K_1 und der FOERSTERSchen Konstante k die Beziehung $K_1 = k\delta$ besteht.

Vor einigen Jahren haben H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER¹ die Theorie von FOERSTER weiter ausgebaut, indem sie sowohl *Bildung* als auch *Zerfall* von Halogenat auf die *einzige* geschwindigkeitsbestimmende Reaktion:



und auf die *laufenden* Gleichgewichte (4), (6) und (7) zurückgeführt wissen wollen.

In der Tat vermag man auf dieser Basis *alle* Φ^3 -Gesetze (Tabelle 1) zu deuten. So haben bereits F. FOERSTER und E. MÜLLER¹² den Verlauf der Bruttoreaktion (12) auf (47) als geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang zurückgeführt. Das Reaktionsschema (16) stammt von ihnen. Allerdings haben es FOERSTER und MÜLLER unterlassen, das *Zeitgesetz* der Bruttoreaktion (12) *herzuleiten*, was nach dem damaligen Stand der chemischen Kinetik verständlich ist. Das Versäumte ist leicht nachzuholen. In Ansehung der Bruttoreaktion ist Hypochlorit ein *Instabiles*, aus den laufenden Gleichgewichten folgt seine Konzentration zu:

$$[\text{ClO}'] = \frac{\delta [\text{Cl}'] [\text{HClO}]^2}{\sigma [\text{Cl}_2]} \quad (48)$$

und setzt man letztere in die Gleichung (46) ein, so ergibt sich:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\delta k [\text{Cl}'] [\text{HClO}]^4}{\sigma [\text{Cl}_2]} \quad (49)$$

in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Φ^3 -Gesetz in Tabelle 1. Weil nach obigen Darlegungen die *Chlorbleichlaugenreaktionen* im *wesentlichen* nach den Φ^3 -Gesetzen verlaufen, bedeutet die FOERSTERSche Theorie eine *hinreichende Annäherung* an die Erfahrung.

Dagegen können alle die vielen Versuche, beim *Brom* und beim *Jod* das FOERSTERSche Zeitgesetz (46) an den Bruttoreaktionen (1) und (2) experimentell zu verifizieren, als *geseheitert* hingestellt werden. Diese Reaktionen verlaufen eben im wesentlichen nach den Φ^2 -Gesetzen. Letztere, sowie die *Beschleunigung* der Reaktionen (1) und (2) beim *Chlor* durch das sich bildende *Chlorion*

¹¹ H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER, J. physic. Chem. **37** (1933) 1037.

¹² F. FOERSTER und ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **8** (1902) 921.

können an Hand des FOERSTERSchen Reaktionsmechanismus *nicht* erklärt werden. Damit *fällt* die Theorie der Reaktion (47) als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang der Halogenatbildung. Auch für den inversen Vorgang des Halogenatzerfalles ist die Reaktion (47) *nicht* maßgebend¹³.

Als ich vor etlichen Jahren¹⁴ das *Bestehen zweier Zeitgesetze*, die hier als Φ^3 - und Φ^2 -Gesetz bezeichnet werden, an der Jodreaktion feststellte, waren die *Beziehungen* zwischen den beiden Zeitgesetzen *Problem*. Nur soviel stand fest, daß diese Beziehungen *nicht* die von Wirkung und Nebenwirkung sein konnten. Wenn das eine Zeitgesetz gilt, gilt *nicht* auch das andere, beide schließen sich gegenseitig aus, indem sie ineinander *übergehen*. Ich führte damals für diese neue Art des Zusammenhanges den Begriff des „*Zeitgesetzwechsels*“ ein. Eine *Erklärung* des Phänomens brachte erst viele Jahre später der Ausbau der Theorie der *Berechnung von Zwischenstoffreaktionen*¹⁵. Sind in einem Reaktionsschema *zwei* oder *mehrere* Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend, so führt die Rechnung zu einem *allgemeinen Zeitgesetz*, das durch *Degenerierung* in *Grenzzeitgesetze* übergehen kann, bei welchen *nur ein Teilvorgang* geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Φ^2 und Φ^3 -Gesetze sind derartige *Grenzzeitgesetze*, die aus den *allgemeinen*, hier mit römischen Ziffern bezeichneten *Zeitgesetzen* durch Entartung hervorgehen. In unserem Generalschema *müssen* daher *zwei* Teilreaktionen *zeitbestimmend* sein. In dem Schema von FOERSTER, LIEBHAFSKY und MAKOWER ist es nur *eine* Teilreaktion, der Vorgang (47), und daher kann dieses Schema zu keinem allgemeinen Zeitgesetz und zu dem Phänomen des Zeitgesetzwechsels führen. Es vermag daher auch nicht der bestehenden Kontinuität der Bleichlaugenreaktionen und der Mannigfaltigkeit der Zeiterscheinungen Rechnung zu tragen. Von den *beiden* zeitbestimmenden Reaktionen *unseres* Schemas kann endlich *keine* mit der Reaktion (47) von FOERSTER identisch sein, weil das FOERSTERSche Schema im Zusammenhalt mit den laufenden Gleichgewichten *abgeschlossen* ist und für eine weitere zeitbestimmende Partialreaktion keinen Platz offen hält. Daraus geht hervor, daß die Reaktion (47) für die Halogenatbildung *ohne Belang* ist.

¹³ Vgl. auch E. ABEL und F. FAHIAN, Mh. Chem. 71 (1938) 153.

¹⁴ A. SKRABAL, Mh. Chem. 32 (1911) 815.

¹⁵ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228. Hier auch die weitere Literatur.

Was den Zusammenhang zwischen den Φ^2 - und den Φ^3 -Gesetzen anlangt, so kann derselbe *nur formal* in die Gestalt einer *Nebenwirkung* gebracht werden. Nehmen wir etwa als Beispiel das Zeitgesetz (I) und seine beiden Entartungen:

$$-\frac{d[\text{HXO}]}{dt} = K_1 \frac{[\text{HXO}]^3}{[\text{H}']} \quad (50)$$

$$-\frac{d[\text{HXO}]}{dt} = K_2 [\text{H}'] [\text{X}'] [\text{HXO}]^2 \quad (51)$$

vor, so kann man setzen:

$$\frac{-2d[\text{HXO}]}{dt} = \alpha K_1 \frac{[\text{HXO}]^3}{[\text{H}']} + (1 - \alpha) K_2 [\text{H}'] [\text{X}'] [\text{HXO}]^2. \quad (52)$$

Der Faktor 2 drückt aus, daß in Wirklichkeit *keine* Nebenreaktionen vorliegen, sondern daß nur *eine* Reaktionsbahn betreten wird. Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (52) ist daher *doppelt* so groß als die beobachtbare Geschwindigkeit. Der *Bruchteil* α ist *keine Konstante*, sondern eine *Funktion* der laufenden Konzentrationen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_1 [\text{H}']^2 [\text{X}'] &= Z_1 \\ \Lambda_2 [\text{HXO}] &= Z_2 \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

so ist:

$$\alpha = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (54)$$

$$1 - \alpha = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}. \quad (55)$$

Gehen wir mit diesen Werten von α und $1 - \alpha$ in die Gleichung (52), so wird letztere mit dem *allgemeinen Zeitgesetz* (I) *identisch*. In dem einen Grenzfalle ist $Z_1 \gg Z_2$, ferner $\alpha = 1$ und $1 - \alpha$ eine kleine Differenz mit dem Werte $1 - \alpha = Z_2 : Z_1$. Gehen wir damit in die Gleichung (52), so resultiert das Grenzgesetz (50). In dem anderen Grenzfalle $Z_2 \gg Z_1$ ist $\alpha = Z_1 : Z_2$ und $1 - \alpha = 1$ und aus (52) folgt nunmehr das Grenzzeitgesetz (51).

Welchen Wert α auch haben mag, *stets* ist das K_1 -Glied der Gleichung (52) *ebenso groß* wie das K_2 -Glied und *gleich* der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion. Es ist also:

$$\frac{-d[\text{HXO}]}{dt} = \alpha K_1 \frac{[\text{HXO}]^3}{[\text{H}']} = (1 - \alpha) K_2 [\text{H}'] [\text{X}'] [\text{HXO}]^2. \quad (56)$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als ein Ausdruck für das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“, das jeder Zwischenstoffreaktion zugrundeliegt. Das K_1 - und K_2 -Glied in

(52) und (56) entspricht den Geschwindigkeiten der beiden zeitbestimmenden Partialreaktionen und das α bzw. $1-\alpha$ ist ein Maß für ihre Entfernungen von einem laufenden Gleichgewichte. In den Grenzfällen $\alpha=1$ und $\alpha=0$ ist nur *eine* der beiden Partialreaktionen zeitbestimmend, die *andere* laufendes Gleichgewicht. Das $\alpha=0.5$ entspricht dem *Schwerpunkt* des *Zeitgesetzwechsels*.

Bei dieser Gelegenheit darf wohl vermerkt werden, daß ich bereits 1911 die Beziehungen zwischen den beiden Grenzzeitgesetzen durch eine Gleichung der Form (52) dargestellt habe. Damit war ich der späteren Entwicklung vorausgeeilt, und so ist es verständlich, daß ich die *Funktion* α mit dem „Reguliergesetz“, worunter die Präzisierung der „Reaktionsstufenregel“ verstanden ist, in Zusammenhang gebracht habe. Nach dem dermaligen Stand unseres Wissens hat das α mit dem Reguliergesetz *nichts* zu tun. Wohl aber haben Zeitgesetzwechsel und Reguliergesetz eines *gemeinsam*: Sie wirken beide *mäßigend* auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sie sorgen dafür, „daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen“. Gehen wir etwa von der Bruttoreaktion (I) und dem Grenzzeitgesetze (51) aus, so wird durch Vergrößerung von $[H']$ und $[X']$ die Geschwindigkeit zunächst *erhöht*. Im weiteren Verfolge gelangen wir aber in das Gebiet des Zeitgesetzes (50), wo $[X']$ *ohne* Einfluß ist und $[H']$ nach der *ersten* Potenz *verzögert*. In noch weiterem Verfolge ändert sich auch die Bruttoreaktion, indem sie in (10) bzw. (11) übergeht, und nunmehr wirken $[H']$ und $[X']$ im Sinne der Zeitgesetze (V) bzw. (VI) nach *hohen* Potenzen und also *stark verzögernd*. Eine ähnliche „Regelung der Geschwindigkeit“ ist bei allen „Zeitgesetzwechseln“ festzustellen.

Zusammenfassung.

Der zeitliche Verlauf der *Halogenatbildung* in den Bleichlaugen ist bei den drei Halogenen scheinbar verschieden und nach Zeitgesetz und Bruttoreaktion von einer verwirrenden Mannigfaltigkeit. An der Hand der vorliegenden Zeitversuche wird gezeigt, daß sich diese Mannigfaltigkeit auf *ein einziges Zeitgesetz* mit *zwei* Geschwindigkeitskonstanten und auf *laufende Gleichgewichte* zurückführen läßt. Letztere sind die elektrolytische Dissoziation der unterhalogenigen Säure, die Halogenhydrolyse und die Polyhalogenidgleichgewichte. Für die *zwei Geschwindigkeitskonstanten* werden aus den vorliegenden Messungen der *drei*

Bleichlaugenreaktionen *Orientierungswerte* berechnet. Alle *anderen* Geschwindigkeitskonstanten sind mit letzteren durch die Gleichgewichtskonstanten der laufenden Gleichgewichte verknüpft.

Seit der Entdeckung und der Erkenntnis der Natur der Halogene sind die Bleichlaugenreaktionen und ihre inversen Vorgänge fortwährend Gegenstand chemischer und später reaktionskinetischer Untersuchungen gewesen. Mit vorliegender Arbeit ist eine *hundertjährige Entwicklung* zu einem gewissen *Abschluß* gelangt. Unsere *nächste Aufgabe* soll es sein, die Geschwindigkeitskoeffizienten und ihre Beziehungen zu den Gleichgewichtskonstanten durch möglichst *genaue Messungen* festzustellen und zu bekräftigen.