

Zur Theorie der Halogenatbildung.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 29. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die Reaktionsgruppe, der die nachfolgenden kinetischen Überlegungen gelten, ist von hervorragenden Forschern — ich brauche nur *F. Foerster*, *W. C. Bray* und vor allem *A. Skrabal* zu nennen — experimentell und theoretisch in so mühevoller, umfangreicher und tiefgründiger Weise durchforscht worden, daß es mir zunächst eines Hinweises zu bedürfen scheint, weshalb ich meine, daß dieses eigenartig verschlungene Reaktionenbild einer erneuten Betrachtung zugänglich sein könnte.

Die Umsetzungen, um die es sich hier handelt, sind automatisch vor sich gehende, ohne Einwirkung einer Fremdkomponente verlaufende Redoxumsetzungen: das Halogen X_2 durchläuft unter Selbstreduktion zu X^- stufenweise Aufladungen, die schließlich zu X^{5+} führen. Neuerer Zeit entstammende, weithin, wie ich glaube, bestätigte Anschauungen gehen nun dahin, daß sich solche Aufladungen in, im Grunde genommen, sehr einfacher Weise, in schrittweisem electron transfer, zu vollziehen pflegen; daß diesfalls in dem hier zu betrachtenden System Halogenkation X^+ beteiligt ist¹, dürfte kaum zweifelhaft sein.

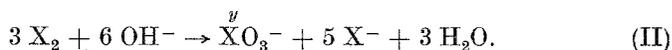
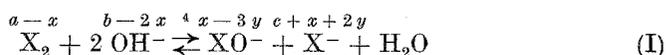
Die nachfolgenden Ausführungen versuchen, auf Grund eines derartigen Mechanismus zu den wesentlichen Beziehungen zu gelangen,

¹ *A. Skrabal*, dem wir die weitaus umfangreichste, gründlichste und erfolgreichste Bearbeitung des in Rede stehenden Reaktionskomplexes verdanken, hat bereits in der ersten seiner über fast ein halbes Jahrhundert sich erstreckenden Mitteilungen über dieses Gebiet [Mh. Chem. **28**, 319 (1907)] auf die Rolle hingewiesen, die Halogenkation innerhalb dieser Reaktionsgruppe spielen dürfte. Bedenkt man, daß dies zu einem Zeitpunkt der Fall war (1906), zu dem die Kenntnis von der Beteiligung solcher nirgends aufscheinender, auch im damals aufgestellten Mechanismus nicht auftretender Zwischenstoffe noch sehr beschränkt gewesen, so wird man diesem unermüdlischen Forscher Dank und Anerkennung reichlich zubilligen.

die eine sehr umfangreiche Literatur² für die Kinetik der Umsetzungen im System $X_2 + OH^-$ ermittelt hat³.

A. Stöchiometrie.

Es sind zwei unabhängige Reaktionen, die das betrachtete System charakterisieren; sie seien in der Form angeschrieben, die, wie gezeigt werden soll, das Gerüste des zu erörternden Mechanismus wohl am deutlichsten hervortreten lassen:



Das Doppel der unabhängigen Reaktionen erfordert zunächst prinzipiell die Einführung zweier Variablen, x und y ; bezeichnen die letzteren die dem Zeitpunkt t zugeordnete Anzahl Mole umgesetzten Halogens (x) und gebildeten Halogenats (y), und sind a , b , c die Anfangskonzentrationen

² In vollem Umfange insbesondere aus den Arbeiten *A. Skrabals* zu entnehmen.

³ Im folgenden halte ich die sich aus dem vorliegend angenommenen Mechanismus ergebenden Beziehungen insbesondere mit jenen zusammen, zu denen *A. Skrabal* in seinen anfänglichen, weitgestreckten Untersuchungen (Publikationenfolge I bis XII*) gelangt ist; der Vergleich der nachstehend erhaltenen Formulierungen mit den in jener Publikationenreihe angegebenen scheint mir nämlich insbesondere in Hinblick auf den von *Skrabal* aufgedeckten „Zeitgesetzwechsel“ besonders durchsichtig zu sein. Hierbei liegt mir aber, wie ich von vornherein betonen möchte, nichts ferner als die Möglichkeit zu bestreiten, daß solch Zeitgesetzwechsel, wie *Skrabal* in einer Reihe späterer kritischer Untersuchungen** auseinandersetzt, in der Konkurrenz zwischen additiven Termen innerhalb einer einzigen zusammenfassenden Geschwindigkeitsformel zu suchen sei. Indessen, der dieser Formel zugrunde liegende Mechanismus, führend über eine geschwindigkeitbestimmende Reaktion fünfter Ordnung, scheint mir in seiner Stufenfolge einerseits so kompliziert, andererseits der so vielfach bewährten, vereinfachenden Annahme vorherrschender electron transfer Umsetzungen so ferne liegend, daß es mir von Interesse zu sein scheint, im folgenden zu untersuchen, zu welcher Gruppe von Beziehungen ein Mechanismus letzterer Art zu gelangen vermag.

⁴ Der Doppelpfeil \rightleftharpoons bedeutet Maßgeblichkeit der Gegenreaktion.

* Mh. Chem. 28, 319 (1907); 30, 51 (1909); 32, 167, 185, 815 (1911); 33, 99 (1912); 35, 697, 1157 (1914); 36, 211, 237 (1915); 37, 191 (mit *R. Hohlbaum*), 535 (mit *J. Gruber*) (1916).

** Z. Elektrochem. 40, 232 (1934); Mh. Chem. 70, 168 (1937) (mit *A. Berger*); 71, 251 (1937) (mit *R. Skrabal*); 72, 200, 223 (1939); 73, 269 (1941); Z. Elektrochem. 48, 314 (1942); siehe auch Mh. Chem. 74, 293 (1943); Ber. dtsh. chem. Ges. 77 A, 1 (1944).

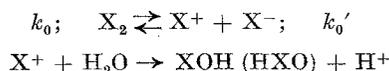
(Mole/l) der Bruttopartner X_2 , OH^- und X^- , so sind deren zum Zeitpunkt t vorliegende Konzentrationen durch die oberhalb der Symbole angeschriebenen Ausdrücke gegeben.

B. Hydrolysegleichgewicht.

Den nachstehenden Ausführungen liegt die durch die experimentellen Erfahrungen, wie es scheint, durchaus gestützte Voraussetzung zugrunde, daß Reaktion (I), der Halogenhydrolysevorgang, relativ zu den sonstigen Umsetzungen im System so schnell verläuft, das Hydrolysegleichgewicht sich praktisch so schnell einstellt, daß dessen Bestand während des Reaktionsablaufes $X_2 \rightarrow XO_3^-$ als dauernd gewährleistet angesehen werden kann⁵.

⁵ Die gleiche Voraussetzung liegt auch den späteren Arbeiten *A. Skrabals* (l. c.) zugrunde.

Was den *Mechanismus* der X_2 -Hydrolyse betrifft, so wird man hierfür wohl naheliegenderweise die Stufenfolge



anzunehmen haben.

Die erste dieser beiden Stufen dürfte auch dem vor Jahrzehnten von mir untersuchten Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsperoxyd, Jod und Jodion [Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928)] zugrunde zu legen sein, deren seinerzeit formulierte Reaktionslinie zwischen H_2O_2 und dem Jod-Hydrolyseprodukt HJO (JO^-) in Verfolg neuerer Anschauungen wohl durch electron transfer Umsetzungen zwischen H_2O_2 (HO_2^{\cdot} , O_2^{2-}) und dem Jod-Dissoziationsprodukt J^+ zu ersetzen sind. Diese Verfeinerung des Mechanismus bedingt natürlich keinerlei Änderung der schließlich erhaltenen Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Bruttopartner, wohl aber hätte der damals eingeführte Geschwindigkeitskoeffizient \bar{M} der Linksreaktion $J_2 + H_2O \rightarrow$ der Jodhydrolyse eine Umdeutung zu erfahren, indem in \bar{M} der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 der Joddissoziation $k_0; J_2 \rightarrow J^+ + J^-$ zu sehen wäre. Dann aber erhält die vieldiskutierte Vermutung [siehe insbesondere *H. A. Liebhafski*, Z. physik. Chem. **155**, 289 (1931)], daß der damals erhaltene Wert von \bar{M} ein Zufallswert sei, eine erhebliche Stütze, und in der Tat zeigte eine erneute Durchrechnung des seinerzeitigen, sich über mehr als 150 Versuchsreihen erstreckenden Versuchsmaterials, daß schon allein bei Einführung der — damals noch nicht geläufigen — Aktivitätskoeffizienten in die bezüglichen, in die Rechnung eintretenden Gleichgewichtskonstanten sich in Hinblick auf den unvermeidlichen Rechenweg über kleine Differenzen dieser Koeffizient \bar{M} ($= k_0$) in gesicherter Form nicht errechnen läßt; er scheint, auf Grund anderweitiger Überlegungen, von erheblichem Betrage zu sein. Ich glaube, daß hiermit eine nicht ganz unwesentliche Unklarheit auf dem Gebiete der physikalischen Chemie des Jods bereinigt ist.

Somit liegt voraussetzungsgemäß praktisch dauernd die Beziehung vor⁶:

$$7 \frac{[\text{HXO}][\text{X}^-]}{[\text{X}_2][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}}^8}{K_w} = \varrho_1; \quad \frac{[\text{XO}^-][\text{X}^-]}{[\text{X}_2][\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{H}} K_u}{K_w^2} = \varrho_1 \varrho_2,$$

$$\text{wobei } [\text{HXO}] = \alpha (\text{XO}^-) = \frac{1}{1 + \varrho_2 [\text{OH}^-]} (\text{XO}^-);$$

$$[\text{XO}^-] = (1 - \alpha) (\text{XO}^-) = \varrho_2 \frac{[\text{OH}^-]}{1 + \varrho_2 [\text{OH}^-]} (\text{XO}^-),$$

wenn (XO^-) der (analytische) Gesamtgehalt an Hypohalogenit ist und das Verhältnis der Dissoziationskonstanten von unterhalogeniger Säure (K_u) und H_2O (K_w) mit $\varrho_2 \left(= \frac{K_u}{K_w} \right)$ bezeichnet wird.

Unter der Annahme praktischer Konstanz von $[\text{OH}^-]$ und $[\text{X}^-]$ während des Reaktionsablaufes⁹, wie eine solche im Experiment wohl durchaus vorliegt, führt, unter Ausschaltung des Erfordernisses des Doppels an unabhängigen Variablen, die erörterte Gleichgewichtslage zu der Beziehung:

$$-\frac{d(\text{XO}^-)}{dt} = \frac{\varrho_1 [\text{OH}^-]}{\alpha [\text{X}^-]} \left(-\frac{d[\text{X}_2]}{dt} \right) = \frac{\varrho_1 [\text{OH}^-]}{\alpha [\text{X}^-]} \frac{dx}{dt} = 3 \frac{dy}{dt} - \frac{dx}{dt},$$

und daher zu dem Zusammenhange:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{X}_2]}{dt} &= \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{\varrho_1} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]} \left(-\frac{d(\text{XO}^-)}{dt} \right) \\ \frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} &= \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} \left\{ 1 + \frac{\varrho_1 [\text{OH}^-]}{\alpha [\text{X}^-]} \right\} \left(-\frac{d[\text{X}_2]}{dt} \right) = \frac{1}{3} p \frac{dx}{dt}, \\ &= \frac{1}{3} \left\{ 1 + \frac{\alpha [\text{X}^-]}{\varrho_1 [\text{OH}^-]} \right\} \left(-\frac{d(\text{XO}^-)}{dt} \right) = \frac{1}{3} q \frac{d(3y - x)}{dt}. \end{aligned}$$

⁶ Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration. Halogenid, Alkali, Halogenat und Hypohalogenit, soweit dieses nicht als HXO vorliegt, sei als vollständig dissoziiert angenommen; $[\text{HXO}] \doteq (\text{HXO})$.

⁷ Es trägt zur Vereinfachung nachstehender Überlegungen erheblich bei, wenn die vorliegenden, lediglich der Tragweite des angenommenen Mechanismus geltenden Ausführungen das Ausmaß von Trihalogenid nicht berücksichtigen; um Mißverständnissen vorzubeugen, wird daher X_2 stets in eckige Klammer gesetzt ($[\text{X}_2]$); $[\text{X}_2] = K_3 \frac{[\text{X}_3^-]}{[\text{X}^-]}$.

⁸ K_{H} ist die Hydrolysekonstante. — Die hier angeschriebenen „Gleichgewichtskonstanten“ K sind bekanntlich von der ionalen Konzentration abhängig; $K = \frac{K_0}{\Pi f^p}$, wenn mit K_0 die thermodynamische Gleichgewichtskonstante, mit p die bezüglichen Konzentrationspotenzen und mit f die bezüglichen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet werden.

⁹ $[\text{OH}^-]$ und $[\text{X}^-]$ in Überschuß, bzw. $[\text{OH}^-]$ gepuffert.

Die Faktoren p und q regeln, wie man sieht, den Zusammenhang zwischen den zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der Reaktionspartner X_2 , XO^- , XO_3^- ; ihr Gewicht im Rahmen des Reaktionsverlaufes ergibt sich wie folgt:

ad p, das ist ad (kinetischem) Zusammenhalt von Halogenverbrauch und Halogenatbildung:

p nähert sich um so mehr der Einheit ($p \rightarrow 1$), je kleiner $[OH^-]$ (also in Richtung wachsender Acidität) und/oder je größer $[X^-]$ ist; unter den gleichen Bedingungen wächst das Verhältnis $\frac{d(XO_3^-)}{-d(XO^-)}$, zustrebend

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} \frac{\alpha}{\varrho_1} \frac{[X^-]}{[OH^-]} \left(- \frac{d(XO^-)}{dt} \right) = \frac{1}{3} \left(- \frac{d[X_2]}{dt} \right),$$

das heißt, zustrebend praktisch quantitativer Halogenatbildung¹⁰ aus Halogen unter (*scheinbarer*) Umgehung der Hypohalogenitstufe; im Grenzfall liegt (II) als praktisch ausschließliche Bruttoreaktion vor. Mit $p \rightarrow 1$ wird die Konzentration zwischengebildeten Hypohalogenits analytisch verschwindend; in analytisch zugänglichen Konzentrationen drückt sich ihr — *kinetisch* maßgeblicher — Gehalt durch die obige Gleichgewichtsbeziehung aus.

ad q, das ist ad (kinetischem) Zusammenhalt von Hypohalogenitverbrauch und Halogenatbildung:

q nähert sich um so mehr der Einheit ($q \rightarrow 1$), je größer $[OH^-]$ (also in Richtung steigender Alkalinität) und/oder je kleiner $[X^-]$ ist; unter den gleichen Bedingungen wächst das Verhältnis $\frac{d(XO_3^-)}{-d[X_2]}$, zustrebend

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[OH^-]}{[X^-]} \left(- \frac{d[X_2]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \left(- \frac{d(XO^-)}{dt} \right),$$

das heißt, zustrebend praktisch quantitativer Halogenatbildung aus Hypohalogenit:



unter vorausgehendem praktisch quantitativem Übergang von Halogen¹⁰ in diese Zwischenstufe; im Grenzfall erscheint Halogen an Halogenatbildung praktisch überhaupt nicht beteiligt. Mit $q \rightarrow 1$ wird die Konzentration restlichen Halogens analytisch verschwindend; in analytisch zugänglichen Konzentrationen drückt sich dessen — *kinetisch* maßgeblicher — Gehalt durch die obige Gleichgewichtsbeziehung aus.

Man erkennt, daß die Faktoren p und q beiderseits die Gebiete begrenzen, innerhalb deren im Rahmen der Reaktionsverfolgung praktisch entweder bloß X_2 ($p \doteq 1$) oder bloß XO^- ($q \doteq 1$) in ihrer zeitlichen

¹⁰ Das Vorliegen der stöchiometrisch erforderlichen Mengenverhältnisse zwischen X_2 und OH^- wird vorausgesetzt.

Abhängigkeit vom Reaktionsverlaufe bestimmbar wird. Diese Gebiete decken allerdings im allgemeinen weithin das Feld, das experimenteller Bearbeitung in leicht zugänglicher Weise zu Gebote steht. Unter geeigneten Arbeitsbedingungen mag jedoch auch das Zwischengebiet erfaßt werden können; dann führt die Reaktionsverfolgung, wenn g der zur Zeit t noch vorhandene, etwa durch Titration mittels As_2O_3 erfaßte Rest an „Halogen“ ist, zu den Beziehungen:

$$g = [\text{X}_2] + (\text{XO}^-) = a - 3 y$$

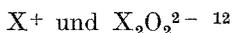
$$[\text{X}_2] = g - (\text{XO}^-) = g - \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]} [\text{X}_2],$$

$$[\text{X}_2] = \frac{g}{1 + \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}} = \frac{g}{p},$$

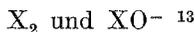
$$(\text{XO}^-) = g \frac{\frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}}{1 + \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}} = \frac{g}{q}.$$

C. Mechanismus.

Obigen Ausführungen zufolge erschöpft sich die Kinetik des Bruttoverlaufes $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}_3^-$ in der Kinetik der Reaktion (II); ihr Mechanismus scheint sich wesentlich über zwei Parallelwege¹¹ zu vollziehen, deren geschwindigkeitbestimmende Teilschritte durch die electron transfer Umsetzungen zwischen



und



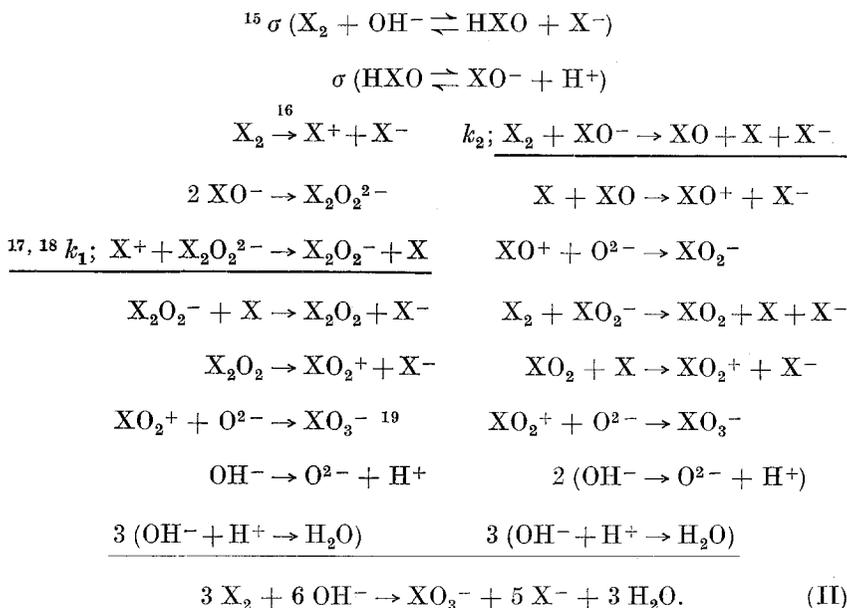
gegeben sind. Der Stufengang ist der folgende¹⁴, wobei naturgemäß eine gewisse Willkür in Formulierung der einen oder anderen Reaktionslinie nicht vermeidlich ist:

¹¹ Die Beschränkung auf zwei Parallelwege ist zunächst willkürlich; es mag leicht sein, daß unter geeigneten Bedingungen noch weitere Parallelwege, etwa $\text{X}^+ + \text{X}^+$, $\text{X}^+ + \text{XO}^-$, $\text{X}_2\text{O}_2^{2-} + \text{X}_2$, hervortreten [vgl. meine „Kurze Mitteilung“, Mh. Chem. **82**, 751 (1951)], doch scheinen die beiden im Text angegebenen Parallellinien das experimentelle Gebiet, soweit ich dieses übersehe, im allgemeinen zu decken.

¹² Siehe die in der vorausgehenden Anmerkung zitierte „Kurze Mitteilung“.

¹³ Diese Reaktionslinie formuliert in gewisser Hinsicht jene Umsetzung, die von *A. Skrabal* bereits in seiner ersten Mitteilung [Mh. Chem. **28**, 319 (1907)] für die Halogenatbildung mit HX_3O , der „untertrihalogenigen Säure“, als Ausgangsverbindung angenommen wurde [siehe ferner Mh. Chem. **30**, 51 (1909)].

¹⁴ Schematisch dargestellt.



D. Kinetik.

Dem angegebenen Mechanismus zufolge lautet die Kinetik im Gesamtbereich der Umsetzung $X_2 \rightarrow XO_3^-$:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(XO_3^-)}{dt} &= \frac{1}{3} p \left(-\frac{d[X_2]}{dt} \right) = \frac{1}{3} q \left(-\frac{d(XO^-)}{dt} \right) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} p \frac{dx}{dt} = \\
 &= \frac{1}{3} q \frac{d(3y - x)}{dt}, \\
 &= k_1 [X^+] [X_2O_2^{2-}] + k_2 [X_2] [XO^-],
 \end{aligned}$$

wobei für die Konzentrationen der geschwindigkeitbestimmenden Partner je nach der vom analytischen Standpunkt aus vorliegenden Beschaffenheit des Systems, die bezüglichen Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen

¹⁵ σ ist linksseitig 2, rechtsseitig 1.

¹⁶ Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung, ohne Rücksichtnahme auf fallweise Gleichgewichtslagen.

¹⁷ Die beigesetzten k 's bedeuten die Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt in Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit.

¹⁸ Die geschwindigkeitbestimmende Reaktionslinie ist unterstrichen.

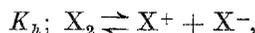
¹⁹ Siehe *E. Abel*, z. B. *Helv. chim. Acta* **33**, 785 (1950).

trationen einzusetzen sind²⁰. Dies führt zu den folgenden kinetischen Beziehungen.

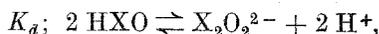
(a) *Kinetik der Reaktion (II).*
Halogenatbildung aus Halogen X₂.

$$[X_2] = \frac{g}{p},$$

$$[X^+] = K_h \frac{[X_2]}{[X^-]}, \text{ entsprechend dem Gleichgewichte}^{21}$$



$$[X_2O_2^{2-}] = K_d \frac{[HXO]^2}{[H^+]^2}, \text{ entsprechend dem Gleichgewichte}$$



$$= \frac{K_d}{K_w^2} [HXO]^2 [OH^-]^2 = \frac{K_d}{K_w^2} \varrho_1^2 \frac{[X_2]^2 [OH^-]^4}{[X^-]^2},$$

$$[XO^-] = \varrho_1 \varrho_2 \frac{[X_2][OH^-]^2}{[X^-]}.$$

Mithin lautet die Kinetik von (II), der Halogenatbildung aus Halogen:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \bar{k}_1 \frac{g^3 [OH^-]^4}{p^3 [X^-]^3} + \bar{k}_2 \frac{g^2 [OH^-]^2}{p^2 [X^-]},$$

wo

$$\bar{k}_1 = k_1 \frac{K_h K_d K_H^2}{K_w^4}, \quad \bar{k}_2 = k_2 \frac{K_H K_u}{K_w^2}.$$

²⁰ Die Gleichgewichtsdaten für die X₂- und XO⁻-Hydrolyse, in Form von ϱ_1 und ϱ_2 , sind nachfolgend zusammengestellt (25° C):

Halogen	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\varrho_1 = \frac{K_H}{K_w}$	4,8 · 10 ¹⁰ *	5,0 · 10 ⁵ *	3,0 · 10 ¹ *
$\varrho_2 = \frac{K_u}{K_w}$	3,6 · 10 ⁶ **	2 · 10 ³ †	††

* G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. Redlich. Wien: Springer-Verlag. 1927.

** A. Skrabal, Mh. Chem. 70, 168 (1937) (mit A. Berger); 71, 251 (1937) (mit R. Skrabal); 73, 269 (1941); Z. Elektrochem. 48, 314 (1942).

† A. Skrabal, Mh. Chem. 71, 251 (1937) (mit R. Skrabal); Z. Elektrochem. 48, 314 (1942); vorläufige Schätzung.

†† Siehe Anm. 31.

²¹ Dieses Gleichgewicht kann als praktisch dauernd eingestellt angesehen werden; siehe etwa auch Anm. 5.

(b) *Kinetik der Reaktion* [(II) — 3 (I)].*Halogenatbildung aus Hypohalogenit*²².

$$(\text{XO}^-) = \frac{g}{\alpha},$$

$$[\text{X}^+] = K_h \frac{[\text{X}_2]}{[\text{X}^-]} = K_h \frac{1}{\varrho_1} \alpha \frac{(\text{XO}^-)[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-][\text{X}^-]} = K_h \frac{1}{\varrho_1} \alpha \frac{(\text{XO}^-)}{[\text{OH}^-]} \quad {}^{23},$$

$$[\text{X}_2\text{O}_2^{2-}] = K_d \alpha^2 \frac{(\text{XO}^-)^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_d}{K_w^2} \alpha^2 (\text{XO}^-)^2 [\text{OH}^-]^2,$$

$$[\text{X}_2] = \frac{1}{\varrho_1} \alpha (\text{XO}^-) \frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]},$$

$$[\text{XO}^-] = (1 - \alpha) (\text{XO}^-).$$

Mithin lautet die Kinetik der Halogenatbildung aus Hypohalogenit:

$$\frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} = \bar{k}_1^* \frac{g^3 [\text{OH}^-]}{q^3 \left\{ 1 + \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-] \right\}^3} + \bar{k}_2^* \frac{g^2 [\text{X}^-]}{q^2 \left\{ 1 + \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-] \right\}^2} \quad {}^{24},$$

wo

$$\bar{k}_1^* = k_1 \frac{K_h K_d}{K_H K_w}; \quad \bar{k}_2^* = k_2 \frac{K_u}{K_H}.$$

E. Kinetik in den Grenzgebieten.

$$(a) \quad p = 1 + \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]} \doteq 1; \quad [\text{X}_2] \doteq g \doteq a - x \doteq a - 3 y.$$

²² Es mag nicht ohne Interesse sein zu bemerken, daß die Richtung der Hydrolysereaktion im Zuge der $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}_3^-$ -Umwandlung eine Umkehr erfährt, ermöglicht und verursacht durch die unabhängigen, in den Hydrolysevorgang gleichsam eingreifenden Reaktionslinien, Gruppe E (a). Das Hydrolysegleichgewicht, diesfalls in endlicher Zeit erreicht, wird überschritten, die Überschreitung bleibt aber dank der großen Reaktionsgeschwindigkeit auch in nächster Nähe zum Gleichgewicht so geringfügig, daß dieses unbeschadet der Reaktionsrichtung als dauernd gewährleistet angesehen werden kann.

²³ Schreibt man, wie es wohl gerechtfertigt ist, der unterhalogenigen Säure auch die Dissoziation



zu, so ergibt sich dieser Zusammenhang unmittelbar.

$$K_{u^+} = K_h \frac{K_w}{K_H} = \frac{[\text{X}^+]}{[\text{XO}^-]} \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-]^2.$$

$${}^{24} \alpha (1 - \alpha) = \varrho_2 \frac{[\text{OH}^-]}{\{1 + \varrho_2 [\text{OH}^-]\}^2}.$$

Halogenatbildung aus Halogen.

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} &= \frac{1}{3} \left(-\frac{d[\text{X}_2]}{dt} \right) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dx}{dt} = \\ &= \bar{k}_1 \frac{[\text{X}_2]^3 [\text{OH}^-]^4}{[\text{X}^-]^3} + \bar{k}_2 \frac{[\text{X}_2]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{X}^-]}. \end{aligned}$$

Der erste Term — der zweite tritt in seinem Ausmaße offenbar zunächst²⁵ gegenüber dem ersten zurück — deckt sich vollkommen mit der kinetischen Beziehung, die *A. Skrabal*²⁶ in mühevoller Arbeit für langsame Jodatbildung aus Jod, bei kleinen OH- und großen X-Konzentrationen, aus seinen vielen Versuchsreihen herauszuschälen vermochte, und die er unter Einführung des Trihalogenid-Gleichgewichtes in der Form

$$-\frac{d[\text{X}_3^-]}{dt} = \alpha_1 \frac{[\text{X}_3^-]^3 [\text{OH}^-]^4}{[\text{X}^-]^6}$$

als „Zeitgesetz C“ bezeichnete. Diese Übereinstimmung, zumal in einer Geschwindigkeitsbeziehung „dreizehnter Ordnung“ — wie *Skrabal* zu diesem Zeitgesetze bemerkte —, scheint wohl in der Tat für die Angemessenheit oder zumindest Verträglichkeit des hier vorgetragenen Mechanismus und der hieraus entwickelten Kinetik zu sprechen²⁷.

$$(b) \quad q = 1 + \frac{\alpha}{e_1} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]} \doteq 1; \quad (\text{XO}^-) \doteq g \doteq b^{23} - \xi \doteq b - 3 y.$$

Halogenatbildung aus Hypohalogenit.

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} &= \frac{1}{3} \left(-\frac{d(\text{XO}^-)}{dt} \right) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d\xi}{dt} = \\ {}^{29} &= \bar{k}_2^* \frac{(\text{XO}^-)^2 [\text{X}^-]}{\left\{ 1 + \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-] \right\}^2} + \bar{k}_1^* \frac{(\text{XO}^-)^3 [\text{OH}^-]}{\left\{ 1 + \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-] \right\}^3}. \end{aligned}$$

Im erstangeschriebenen Term wird man wohl zweifellos jene Geschwindigkeitsbeziehung zu erkennen haben, die vor allem von *A. Skrabal* für die Umsetzung $\text{XO}^- \rightarrow \text{XO}_3^-$ „in stark alkalischen Lösungen“³⁰ in der Form

²⁵ Siehe Abschnitt F.

²⁶ *A. Skrabal*, siehe insbesondere *Mh. Chem.* **32**, 815 (1911).

²⁷ Es ist von historischem Interesse, daß in der hohen Potenz — 3 —, mit der X_2 bzw. X_3^- dank des obwaltenden Mechanismus in die Geschwindigkeitsbeziehung eintritt, einst (1894) „der erste praktische Fall einer Reaktion dritter Ordnung“ gesehen wurde [*A. Schwicker*, *Z. physik. Chem.* **16**, 303 (1895); vgl. allerdings *A. A. Noyes*, ebenda **18**, 130 (1895)]. Daß der in Rede stehende Mechanismus in seinen auf electron transfer sich aufbauenden Reaktionslinien bimolar ist, bedarf wohl kaum des Hinweises.

²⁸ $b = a$, sofern Hypohalogenit auf dem Wege praktisch völligen Aufbrauches von X_2 erhalten ist.

²⁹ Die Reihenfolge der Terme ist absichtlich geändert.

³⁰ *A. Skrabal*, *Mh. Chem.* **28**, 319 (1907).

$$\frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} = \alpha_2 \frac{(\text{XO}^-)^2 [\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

ermittelt wurde, und die er, exemplifiziert für $\text{JO}^- \rightarrow \text{JO}_3^-$, späterhin als „Zeitgesetz A“ bezeichnet hat. Der zunächst etwa auffällige Mangel an formal vollkommener Übereinstimmung scheint mir wenig bedeutungsvoll, zumal je nach dem Zahlenwerte von $\frac{K_u}{K_w}$ ³¹ und dem Betrage der jeweiligen OH^- -Konzentration der Nenner sehr wohl eine angenäherte inverse Proportionalität zu $[\text{OH}^-]$ — nur eine solch angenäherte liegt vor³² — vorzutauschen vermag. Auch dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit sehr erheblicher Verminderung von $[\text{X}^-]$ nicht Schritt hält³³, scheint der Zusammenhalt beider Terme Rechenschaft zu geben³⁴.

³¹ In Hinblick auf Hypojodit würde eine eingehendere Kritik die genaue Kenntnis des Faktors α , also von K_u erfordern. *Skrabal* identifiziert zunächst, „mit Rücksicht auf den äußerst schwachen Säurecharakter der unterjodigen Säure“ [Mh. Chem. 28, 319 (1907)], $[\text{HJO}]$ mit (JO^-) , setzt also $\alpha = 1$; in einem sehr viel späteren Zeitpunkt schätzt der gleiche Forscher, eine frühere Mitteilung [*A. Fürth*, Z. Elektrochem. 28, 57 (1922)] korrigierend, in einer weit ausgreifenden Untersuchung [Z. Elektrochem. 48, 314 (1942); Ber. dtsh. chem. Ges. 75 B, 1570 (1942)] „vorläufig“ und „der Bestätigung bedürftig“ K_u zu $5 \cdot 10^{-13}$, so daß, $\rho_1 \doteq 50$, $\alpha \doteq 1 + 50 [\text{OH}^-]$ wäre, und daher bei mittlerer OH^- -Konzentration nur ein sehr geringer Bruchteil des Gesamthypoiodits als unterjodige Säure vorläge; ein Überblick über die in Rede stehenden kinetischen Messungen scheint mir dafür zu sprechen, daß der erstgenannte Standpunkt den Tatsachen angenäherter entspricht, und daß die Dissoziationskonstante der unterjodigen Säure in der Größenordnung von etwa 10^{-14} gelegen sein dürfte.

³² Der Einfluß der ionalen Konzentration, der verwischend wirkt, mag nicht übersehen werden; siehe weiter unten.

³³ *A. Skrabal* (mit *R. Hohlbaum*), Mh. Chem. 37, 191 (1916).

³⁴ Im Falle eines *Zusatzes* von unterhalogeniger Säure (Konzentration $\{\text{HXO}\}$), wie ein solcher praktisch wohl nur bei Chlor ermöglicht ist, tritt $\{\text{HXO}\}$ an Stelle der Konzentration $\alpha (\text{XO}^-)$ $\left(= \frac{(\text{XO}^-)}{1 + \frac{K_u}{K_w} [\text{OH}^-]} \right)$ lediglich

hydrolytisch entstandener unterhalogeniger Säure; der nun weitgehend hervortretende *zweite* — trimolare — Term führt zu der Geschwindigkeitsbeziehung

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} &= \bar{k}_1^* \{\text{HXO}\}^3 [\text{OH}^-] = \bar{k}_1^* \{\text{HXO}\}^2 [\text{OH}^-] \cdot \frac{1}{K_u} [\text{H}^+] [\text{XO}^-] = \\ &= k_1 \frac{K_h K_d}{K_H K_u} \{\text{HXO}\}^2 [\text{XO}^-], \end{aligned}$$

der — $\text{X} = \text{Cl}$ — wohlbekannten Geschwindigkeitsgleichung für die Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat; vgl. meine vorausgegangene „Kurze Mitteilung“, l. c.; der daselbst angegebene Koeffizient ist, wie man leicht erkennt, mit obigem identisch.

Der detaillierten Kinetik dieser letzteren Reaktion gelten eine Reihe späterer Publikationen von *A. Skrabal* [Mh. Chem. 71, 251 (1938) (mit

F. Kinetik im Zwischengebiet.

$$p \rightarrow 1; q \rightarrow 1.$$

Diese Kinetik ergibt sich aus den in Abschnitt D enthaltenen Formulierungen bei Einsetzung der Werte für p und q . Sie kann jedoch auch unmittelbar aus den experimentell gefundenen (Titer-) Angaben g ermittelt werden.

Auf einem OH^- -Niveau, auf dem im Ablauf zu XO_3^- wohl noch X_2 als reagierende Komponente erscheint, auf dem jedoch die Konzentration von HXO nicht mehr hinreichend ist, um von den beiden ad $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}_3^-$ entwickelten Termen (S. 1035) den in bezug auf X_2 trimolaren voll hervortreten zu lassen, wird langsam ansteigendes $[\text{XO}^-]$, innerhalb g merklich werdend³⁵, sich zugunsten des in bezug auf X_2 bimolaren Terms auswirken. Dann wechselt die trimolare Geschwindigkeitsgleichung („Zeitgesetz C“) in Richtung der bimolaren Geschwindigkeitsgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} &= k_2 [\text{X}_2] [\text{XO}^-] = k_2 \frac{g}{p} \cdot (1 - \alpha) \frac{g}{q} = \\ &= k_2 (1 - \alpha) \frac{g^2}{\left\{1 + \frac{e_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}\right\} \left\{1 + \frac{\alpha}{e_1} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]}\right\}} = \\ &= k_2 \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{e_1 \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]} g^2}{\left\{1 + \frac{e_1}{\alpha} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}\right\}^2} = \bar{k}_2 \frac{\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{X}^-]} g^2}{\left\{1 + \frac{K_H}{K_w} \left(1 + \frac{K_w}{K_w} [\text{OH}^-]\right) \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]}\right\}^2}, \end{aligned}$$

wie sich auch unmittelbar aus Abschnitt D (a) ergibt. *Skrabal*³⁶ fand, unter offenbar ähnlichen Bedingungen, im Zuge der $\text{X}_2(\text{J}_2) \rightarrow \text{XO}_3^- (\text{JO}_3^-)$ -Reaktion gleichfalls Übergang von Trimolarität zu Bimolarität und kleidete diese bimolare Beziehung in die Form

R. Skrabal; 72, 223 (1939); siehe auch ebenda 70, 168 (1937) (mit *A. Berger*), die in Zusammenhalt mit der umfassenden, fallweise nach zwei Richtungen degenerierenden Formel (siehe Anm. 3), die sich aus dem von *Skrabal* angenommenen Mechanismus ergibt, experimentelle Daten in sehr befriedigender Übereinstimmung findet und weiterhin auf kritischem Wege zu der genannten Dissoziationskonstante von HClO gelangt (siehe Anm. 31). Wie weit diese Ergebnisse auch durch den hier aufgezeigten Mechanismus gedeckt werden, soll in anderem Zusammenhange berichtet werden. Daß dieser Mechanismus — gleich dem von *Skrabal* angegebenen — äußerlich so verschiedene Formen der Kinetik, wie jene der Hypohalogenitbildung aus Halogen in möglichst schwach alkalischer Lösung und der Halogenatbildung aus Hypohalogenit in stark alkalischer Lösung, umfaßt, sei besonders vermerkt.

³⁵ Im allgemeinen, wenn auch vielleicht nicht durchwegs entscheidend, durch die „Jodkaliumprobe“ nachweislich; *A. Skrabal*, Mh. Chem. 32, 815 (1911), speziell S. 822.

³⁶ *A. Skrabal*, insbesondere Mh. Chem. 32, 815 (1911).

$$\frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt} = \kappa_2 \frac{[\text{OH}^-]g^2}{[\text{X}^-]} \quad (, \text{Zeitgesetz B}^{\prime\prime}),$$

ohne daß die Potenzen von $[\text{OH}^-]$ und $[\text{X}^-]$ ($[\text{J}^-]$) sich so starr erwiesen hätten, daß nicht in diesem Zeitgesetz eine Glättung der obigen theoretischen Beziehung würde gesehen werden können.

Bei der Vielfalt, in der sich, wie wir gesehen haben, Gleichgewichtskonstanten bei den Reaktionen in dem betrachteten System zur Formung jener multiplikativen Koeffizienten vereinigen, die den betreffenden Konzentrationsfunktionen zugehören, und bei der unmittelbaren Abhängigkeit der letzteren von Gleichgewichtskonstanten ist schließlich Einfluß von *Neutralsalzen* (Einfluß der ionalen Konzentration), wie ein solcher durchwegs gefunden und insbesondere von *A. Skrabal*³⁷ eingehend studiert worden ist, durchaus zu erwarten; was die genannten Koeffizienten anbelangt, so wird in Hinblick auf deren Zusammensetzung und auf die Wirksamkeit der Aktivitätskoeffizienten dieser Einfluß im allgemeinen zu Beschleunigungen führen, doch wird ein fallweise gegenteiliger Gang dieser Größen gewiß nicht auffällig sein, zumal bei einer Reaktion, deren Koeffizient k , wie dies bei der $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}_3^-$ -Umsetzung (S. 1035) der Fall ist (\bar{k}_1), sich aus vier Gleichgewichtskonstanten aufbaut, von denen die eine (K_{H}) in zweiter, eine andere (K_w) in vierter Potenz auftritt. Was schließlich die *Temperaturkoeffizienten* dieser Reaktionen betrifft, so können und werden es die eben genannten Verhältnisse sein, die in ihrer verzweigten Wirksamkeit leichthin Temperaturabhängigkeiten zur Folge haben, die, ausgedrückt als Temperaturkoeffizienten, scheinbar abnorme Beträge dieser letzteren herbeizuführen vermögen; solch starke Temperatureinflüsse wurden in der Tat experimentell gefunden³⁸.

Zusammenfassung.

Die vielfach experimentell und theoretisch behandelten Reaktionen im System Halogen + Alkali werden vom kinetischen Standpunkt einer erneuten Betrachtung unterworfen. Es wird ein Mechanismus zur Diskussion gestellt, der ledigliches Walten von electron transfer Umsetzungen voraussetzt. Die aus diesem Mechanismus abgeleitete Kinetik führt sowohl für $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}^-$ als für $\text{XO}^- \rightarrow \text{XO}_3^-$ -Umsetzung zu Formulierungen, die sich — teils vollkommen, teils sehr angenähert — mit Beziehungen decken, die auf Grund eines sehr viel komplizierteren Mechanismus abgeleitet und experimentell geprüft sind. Verschiedentliche auffällige Einzelheiten im Reaktionenspiel scheinen durch den angenommenen Mechanismus gleichfalls ihre Deutung zu finden.

³⁷ *A. Skrabal*, insbes. Mh. Chem. **32**, 167, 185, 815 (1911).

³⁸ *A. Skrabal*, insbes. Mh. Chem. **33**, 99 (1912); **35**, 697, 1157 (1914); **36**, 237 (1915); (mit *S. R. Weberitsch*); **37**, 535 (1916) (mit *J. Gruber*).