

Kupfertablette mit ebenen polierten Oberflächen gepreßt und auf Diffusionstemperatur gebracht wurde. Nach beendigter Diffusion wird die inaktive Kupfertablette abgehoben und die Aktivität des eindiffundierten  $^{110}\text{Ag}$  in einer Zählrohrapparatur gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die *Arrheniussche* Beziehung und es errechnet sich die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Unser weiteres Interesse gilt der gleichen Größe bei Sinterkörpern des gleichen Systems, jedoch mit porösen Komponenten (Sinterkörpern) in Abhängigkeit von deren Vorgeschichte, des Porenvolumens und der Form und Verteilung der Poren.

### Zur Theorie der Halogenatbildung.

(Kurze Mitteilung.)

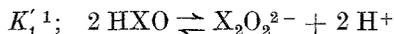
Von

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

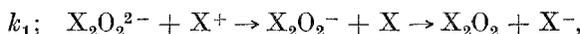
(Eingelangt am 15. Juni 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Im Zuge der Durcharbeitung der bekanntlich sehr umfangreichen Literatur über die Kinetik der Halogenatbildung, worüber ich zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichten werde, glaube ich den Mechanismus ermittelt zu haben, der die vielen kinetischen Beziehungen, die für die genannte Reaktion je nach den Versuchsbedingungen aufgestellt worden sind, *einheitlich* decken dürfte.

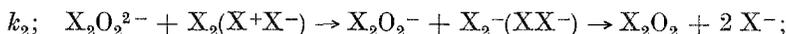
Bildung von Halogenat *aus Hypohalogenit* scheint sich über das vorgelagerte Gleichgewicht



zu vollziehen, gefolgt von dem geschwindigkeitbestimmenden Schritt, der ersten Stufe der Abladung von  $\text{X}_2\text{O}_2^{2-}$  durch Halogenkation  $\text{X}^+$  zu  $\text{X}_2\text{O}_2$ :



einer electron transfer Reaktion, der, gleichfalls im Wege von Elektron-Übertragung Abladung auch durch  $\text{X}_2$ , in ihrer ersten Stufe mit geschwindigkeitbestimmend, parallel geschaltet sein dürfte:

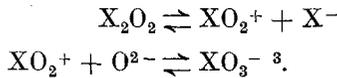


die weiteren Reaktionslinien sind — abgesehen von ihrer Richtung — dieselben wie jene, die, wie ich vor einiger Zeit am Beispiel des Jodats

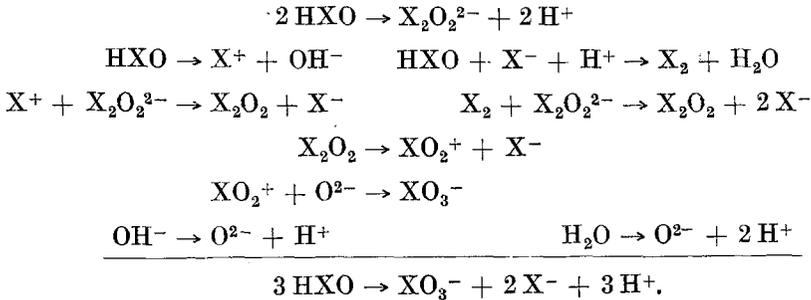
<sup>1</sup> Strichelung bedeutet „Gleichgewichtskonstante“, ausgedrückt in Konzentrationen (Mol/l), und nicht in Aktivitäten.

<sup>2</sup> Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

ausgeführt<sup>3</sup> habe, auch beim entgegengesetzten Verlaufe, der Halogenatzersetzung, durchlaufen werden:



Demnach setzt sich die Halogenatbildung aus Hypohalogenit aus folgenden Brutto-Teilreaktionen zusammen, deren Richtung durch  $\rightarrow$  gekennzeichnet sei:



Obiger Mechanismus führt zu der Kinetik:

$$\begin{aligned} \frac{d(XO_3^-)}{dt} &= [X_2O_2^{2-}] \{k_1 [X^+] + k_2 [X_2]\} = \\ &K_1' \frac{[\text{HXO}]^2}{[\text{H}^+]^2} \{k_1 [X^+] + k_2 [X_2]\}. \end{aligned}$$

Aus dieser im Grunde genommen einfachen Kinetik ergibt sich — bei allgemeinsten Fassung — ein außerordentlich komplizierter Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substratzusammensetzung: die Konzentrationen der maßgebenden Partner müssen dem nachfolgenden Gleichungsschema<sup>4</sup> entnommen werden, das, abgesehen von der Undurchsichtigkeit, die die rechnerische Auswertung mit sich bringt, mit Konstanten belastet ist, deren numerischer Betrag zur Zeit nicht oder nicht hinreichend feststeht:

$$\begin{aligned} j^5 &= (XO^-) + (\text{HXO}) + (X_2) \\ \frac{(\text{HXO})[\text{H}^+][X^-]}{(X_2)} &= {}_X K'_{\text{H}} \cdot \frac{1 - \beta^6}{1 - \alpha} \\ \frac{[\text{H}^+](XO^-)}{(\text{HXO})} &= K'_{\text{HXO}} \cdot (1 - \alpha) \end{aligned}$$

<sup>3</sup> bzw.  $XO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons XO_3^- + 2 H^+$ .

<sup>4</sup> Unter Voraussetzung der Vorlage von  $\text{OH}^-$ -Ionen der Konzentration  $[\text{OH}^-]$ , also Bestand der  $\text{H}^+$ -Konzentration  $[\text{H}^+]$ , sowie der Vorlage von  $\text{X}^-$ -Ionen der Konzentration  $[\text{X}^-]$ , — abgesehen von dem weiter unten erörterten Sonderfalle der Chloratbildung. — Eckige Klammerung bedeute die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Mol/l). —  $[\text{XO}^-]$  sei mit  $(\text{XO}^-)$  identifiziert.

$$\frac{\{\alpha (\text{HXO}) + \beta (\text{X}_2)\} [\text{OH}^-]}{(\text{HXO})} = I'_{\text{HXO}} \cdot (1 - \alpha)$$

$$\frac{\{\alpha (\text{HXO}) + \beta (\text{X}_2)\} [\text{X}^-]}{(\text{X}_2)} = I'_{\text{X}_2} \cdot (1 - \beta);$$

hierbei ist vorausgesetzt, daß  $\text{X}^+$ -Lieferant nicht nur  $\text{HXO}$  ( $\rightleftharpoons \text{X}^+ + \text{OH}^-$ ; Dissoziationsgrad  $\alpha$ ) ist, sondern auch, etwa bei außerordentlicher Verdünnung,  $\text{X}_2$  ( $\rightleftharpoons \text{X}^+ + \text{X}^-$ ; Dissoziationsgrad  $\beta$ ); im allgemeinen wird wohl  $1 - \alpha$  und  $1 - \beta$  gleich 1 gesetzt werden können.

Exemplifiziert an dem weitaus einfachsten Falle, der *Chloratbildung aus Hypochlorit und unterchloriger Säure*<sup>5</sup>:

Da hier die gegenläufige Hydrolysereaktion praktisch unterbleibt<sup>8</sup>, also praktisch ein Zwei-Komponenten-System ( $\text{ClO}^- + \text{HClO}$ ) vorliegt, kann die Einbeziehung der oben an zweiter und fünfter Stelle angeführten Zusammenhänge praktisch entfallen:

$$j = (\text{ClO}^-) + (\text{HClO})$$

$$[\text{HClO}] \doteq (\text{HClO})$$

$$\frac{[\text{H}^+](\text{ClO}^-)}{(\text{HClO})} = K'_{\text{HClO}}$$

$$[\text{Cl}^+] = I'_{\text{HClO}} \frac{(\text{HClO})}{[\text{OH}^-]}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{ClO}_3^-)}{dt} &= k_1 [\text{Cl}_2\text{O}_2^{2-}] [\text{Cl}^+] = k_1 K'_1 \frac{(\text{HClO})^2}{[\text{H}^+]^2} \cdot I'_{\text{HClO}} \frac{(\text{HClO})}{[\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{k_1 K'_1 I'_{\text{HClO}}}{K'_w} \frac{(\text{HClO})^3}{[\text{H}^+]} = \frac{k_1 K'_1 I'_{\text{HClO}}}{K'_w K'_{\text{HClO}}} (\text{ClO}^-) (\text{HClO})^2 = \\ &= \text{prop. } (\text{ClO}^-) (\text{HClO})^2; \end{aligned}$$

dies ist die wohlbekannte, von *F. Foerster* und Mitarbeitern vor etwa einem halben Jahrhundert gefundene und seither vielfach bestätigte Geschwindigkeitsformel für den Zerfall



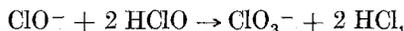
<sup>5</sup> Titrationsergebnis, etwa im Wege der Titration mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

<sup>6</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich das Hydrolysegleichgewicht nach beiden Richtungen mit einer im Vergleich zur Halogenatbildung hinreichenden Geschwindigkeit einzustellen vermag, so daß dieses praktisch als dauernd vorliegend angesehen werden darf. Der andere Extremfall, praktische „Einfrierung“ des Hydrolysevorganges in Richtung rechts  $\rightarrow$  links, liegt unter Umständen bei Chlorat vor; s. weiter unten.

<sup>7</sup> Unter Absehung von besonderen Reaktionsbedingungen, die zu einem späteren Zeitpunkte diskutiert werden sollen.

<sup>8</sup> S. Anm. 6.

dessen scheinbare, aber offenbar sehr unwahrscheinliche Trimolarität, gekleidet in die vieldiskutierte Form



nunmehr auf lediglich bimolare Teilvorgänge zurückgeführt ist.

Bildung von Halogenat *aus Halogen* folgt im Prinzip der gleichen Kinetik wie jener aus Hypohalogenit, doch hat an Stelle des Hydrolysegleichgewichts die Hydrolysekinetik

$$-\frac{d(\text{X}_2)}{dt} = x'' [\text{X}_2] - x''' [\text{H}^+] [\text{X}^-] [\text{HXO}]$$

zu treten, so daß im Verein mit obiger Beziehung für  $\frac{d(\text{XO}_3^-)}{dt}$  ein System von zwei simultanen Differentialgleichungen vorliegt; demgemäß bedarf es zu zeitlicher Verfolgung der  $\text{XO}_3^-$ -Bildung aus  $\text{X}_2$  zweier Bestimmungsstücke, etwa<sup>9</sup>

$$j_1 = (\text{X}_2)$$

$$j_2 = (\text{XO}^-) + (\text{HXO}),$$

im Wege zweier laufender Variablen, etwa ( $x$  = Abnahme von  $\text{X}_2$ ,  $y$  = Zunahme von  $\text{XO}_3^-$ )

$$(j_1)_t = (j_1)_{t=0} - x$$

$$(j_2)_t = (j_2)_{t=0} + x - 3y.$$

Die außerordentliche Undurchsichtigkeit der sich solcherart ergebenden Kinetik liegt auf der Hand: die an sich komplizierte Kinetik der zweiten Stufe, der Hypohalogenit  $\rightarrow$  Halogenat-Umsetzung, wird weiterhin noch dadurch kompliziert, daß sich diese zweite Stufe, in Gegensatz zu den meistens beobachteten Fällen, sehr viel langsamer vollzieht als die ihr vorangehende erste, die Halogen  $\rightarrow$  Hypohalogenit-Umsetzung; so kommt es zu Anreicherung der Zwischenverbindung, des Hypohalogenits, in analytisch greifbarer Konzentration, die denn auch tatsächlich erfaßt werden muß, um zum zeitlichen Fortschritte der Halogenatbildung zu gelangen.

<sup>9</sup> Oder etwa gleichzeitige Bestimmung von  $(\text{X}^-)$  und  $(\text{XO}_3^-)$ .