

## Zur Theorie der Halogenatbildung.

Von

A. Skrabal<sup>1</sup>, w. M. der Österr. Akad. der Wiss.

(Eingelangt am 24. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die Frage, ob es ein für alle drei Halogene Chlor, Brom und Jod gültiges Zeitgesetz für die Bildung von Halogenat aus Hypohalogenit gibt, wird kritisch untersucht. An Stelle der von F. Foerster für die entsprechenden Chlorverbindungen gefundenen Beziehung wird auf eine allgemeine Formel hingewiesen, die sowohl das Foerstere Zeitgesetz — als Spezialfall für entsprechend große Halogenidkonzentrationen — als auch Erklärungsmöglichkeiten für das besondere Verhalten der Brom- und Jodverbindungen beinhaltet.

1. Es ist ein Menschenalter her, daß ich mich mit dem im Titel genannten *Problem* experimentell und gedanklich zu befassen begann, ohne daß es mir in diesen vielen Jahren gelungen wäre, zu einem allseits befriedigenden und *abschließenden Ergebnis* zu gelangen. Herr Kollege E. Abel<sup>2</sup> hat für mein Wirken Worte der Anerkennung gefunden, wofür ich ihm dankbar bin. Unter einem hat er an der Hand des gesamten experimentellen Materials eine *eigene Theorie* der Halogenatbildung entwickelt, so daß der Leser zur Auffassung gelangen könnte, daß nunmehr alles in bester Ordnung sei und ein *Schlußstrich* gemacht werden könne.

Dem ist aber nicht so. Sowohl um dies darzutun als auch in Ansehung der Schwierigkeit des Problems und seiner allgemeinen Bedeutung, die über den Spezialfall weit hinausreicht, schließlich auch im Interesse der erwünschten Klarheit und Verständlichkeit, muß ich weit ausholen, selbst auf die Gefahr hin, dem dozierenden Tone zu verfallen.

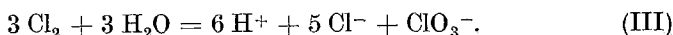
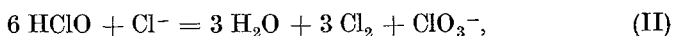
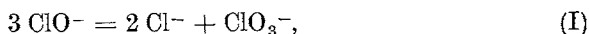
2. Vorgelegen ist ein *System* einer Vielzahl gleichzeitig verlaufender oder *Simultanreaktionen*. Vornächst beschränke ich mich auf die *Chloratbildung*, weil dieses System am gründlichsten untersucht und am besten bekannt ist.

<sup>1</sup> Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

<sup>2</sup> E. Abel, Mh. Chem. **82**, 751, 1028 (1951).

Um ein verwickeltes Simultansystem aufzuhellen, tut man gut, *schrittweise* vorzugehen und die Versuchsbedingungen derart zu wählen, daß im Experimente eine und *nur eine* Reaktion bzw. Bruttoreaktion vorgelegen ist und von den Teilreaktionen der letzteren eine und *nur eine* geschwindigkeits- oder zeitbestimmend ist, die übrigen aber im laufenden oder fließenden Gleichgewichte sind. Diese einfachsten Fälle ergeben auch die *einfachsten Zeitgesetze*. Von den einfachsten Fällen ausgehend, gelangt man zu einem *allgemeinen Zeitgesetze* der Bruttoreaktion. Ihm gegenüber repräsentieren die einfachen Zeitgesetze häufig *Grenzzeitgesetze*, die aus dem Allgemeinen durch *Entartung* hervorgehen<sup>3</sup>.

3. Die *Chloratbildung* kann nach folgenden Reaktionen, die sich im Experimente im wesentlichen auch für sich *allein* beobachten lassen und zweifellos Bruttoreaktionen sind, stattfinden:



Die *erste* dieser Reaktionen sei nach dem Bromentdecker *A. J. Balard*<sup>4</sup> benannt, der festgestellt hat, daß sie nur dann mit *merklicher* Geschwindigkeit statthat, wenn gleichzeitig *Unterchlorigsäure*<sup>5</sup> vorhanden ist. Da letztere Säure in der Reaktionsgleichung *nicht* aufscheint, spielt sie die Rolle eines *Katalysators*.

Die *zweite* Reaktion sei nach ihrem Entdecker *A. W. Williamson*<sup>6</sup> benannt. Dieser Gelehrte ist auch der Entdecker der Synthese der Mischäther, einer Synthese, die für die *chemische Formelsprache von heute* richtungsweisend geworden ist<sup>7</sup>.

Die *dritte* Reaktion sei nach *J. L. Gay-Lussac*<sup>8</sup> benannt, dem großen Erforscher der Halogene, vor allem des Jods. Sie weist nur einen *geringen* Umsatz auf, das Gleichgewicht ist nach der *linken* Seite verlagert, doch kann sie bei *geringer* Azidität auch in der anderen Richtung im Experimente beobachtet werden, namentlich als analoge *Jodreaktion*.

<sup>3</sup> *A. Skrabal*, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941), S. 109 u. 152. Auf diese Monographie beziehe ich mich im Texte mit dem Buchstaben H unter Anführung der Seitenzahl.

<sup>4</sup> *A. J. Balard*, Ann. Pharmaz. **14**, 167, 298 (1835).

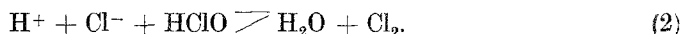
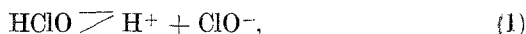
<sup>5</sup> Dieses Wort gebrauche ich an Stelle des Doppelwortes der üblichen Bezeichnungsweise „unterchlorige Säure“, denn „unterchlorig“ ist *nicht* die Eigenschaft einer beliebigen Säure, sondern allein die Bezeichnung für die *bestimmte* Säure der Formel HClO.

<sup>6</sup> *A. W. Williamson*, Ann. Chem. **54**, 141 (1845).

<sup>7</sup> Siehe *W. Ostwald*, Der Werdegang einer Wissenschaft (Leipzig 1908), S. 32.

<sup>8</sup> *J. L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. **91**, 109 (1814).

Neben unseren *drei* Reaktionen spielen noch folgende *zwei* Reaktionen mit:



Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie gegenüber den Reaktionen (I) bis (III) *relativ rasch* sind, so daß sie sich im Zuge der Chloratbildung im Fließgleichgewichte befinden, was durch das Zeichen  $\rightleftharpoons$  angedeutet sein möge.

4. Bei einer Vielzahl gleichzeitig verlaufender Reaktionen ist die *erste Frage*, die an den Reaktionskinetiker herantritt, die nach den *unabhängigen Reaktionen*, weil aus ihnen die übrigen als abhängige Reaktionen *folgen*. Die Aufgabe der Feststellung der unabhängigen Reaktionen ist letztlich eine *rein mathematische*<sup>9</sup>. Die mathematische Denkweise ist für den modernen Naturwissenschaftler unentbehrlich.

Die Zahl der unabhängigen Reaktionen ist *drei*<sup>10</sup>. Wählen wir I, II, III als unabhängig, so folgen die beiden anderen zwei Reaktionen aus den *zwei* unabhängigen Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} 6 \text{ (I)} &= \text{(II)} + \text{(III)} - 2 \text{ (I)}, \\ 6 \text{ (2)} &= \text{(II)} - \text{(III)}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Wählen wir I, 1, 2 als unabhängig, so folgen die abhängigen Reaktionen nach:

$$\left. \begin{aligned} \text{(II)} &= \text{(I)} + 3 \text{ (1)} + 3 \text{ (2)}, \\ \text{(III)} &= \text{(I)} + 3 \text{ (1)} - 3 \text{ (2)}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Reaktionen *einer* „erlaubten Gruppe“ lassen sich aus denen *jeder anderen* darstellen. Das muß so sein, denn wenn von  $m$  Reaktionen nur  $n$  unabhängig sind, so müssen zwischen den  $m$  Reaktionen ( $m - n$ ) unabhängige Beziehungen bestehen, entsprechend der Identität:

$$m = n + (m - n).$$

5. Bei *drei* unabhängigen Reaktionen kann das im *totalen Gleichgewichte* endende Reaktionsgeschehen in einem Einakter, Zweiakter oder Dreiakter stattfinden. Die Zeitgesetze der *einzelnen* Akte des Dreiakters sind die *einfachsten*, man tut daher gut, im Experimente auf einen *Dreiakter* hinarbeiten. Ein solcher liegt vor, wenn von einer aus Hypochlorit (NaClO) und Unterchlorigsäure bereiteten Lösung ausgegangen wird.

Im idealen Dreiakter verlaufen die drei Bruttoreaktionen (I), (II), (III) in zeitlicher Aufeinanderfolge, die Zeitdauer eines jeden Aktes ist

<sup>9</sup> A. Skrabal, Mh. Chem. 83, 530 (1952).

<sup>10</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. 48, 314 (1942).

sehr viel länger als die der vorhergehenden. In der folgenden *Übersicht* sind die *Stabilen* durch *s*, die *Instabilen* durch *i* gekennzeichnet.

Die Stabilen folgen aus der Umsatzvariablen der jeweiligen Bruttoreaktion, ihre zwei Instabilen aus den Fließgleichgewichten (1) und (2) als Funktion der Stabilen und damit ebenfalls als Funktion der Umsatzvariablen der jeweiligen Bruttoreaktion.

### Übersicht

Bruttoreaktion	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup>	HClO	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
I	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>i</i>	<i>s</i>
II	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>
III	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>s</i>

Daß in den aus NaClO und HClO bereiteten Lösungen, solange noch ClO<sup>-</sup> gegenüber HClO kommensurabel ist, die Reaktion (I) von *Balard* als Bruttoreaktion *allein* verläuft, habe ich vor langer Zeit dargetan<sup>11</sup>. Während dieses *ersten* Aktes gilt für die *Instabilen*:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \text{prop} [\text{HClO}] [\text{ClO}^-]^{-1}, \\
 [\text{Cl}_2] &= \text{prop} [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] [\text{HClO}], \\
 &= \text{prop} [\text{HClO}]^2 [\text{Cl}^-] [\text{ClO}^-]^{-1}.
 \end{aligned}$$

Mit dem Aufbrauch des ClO<sup>-</sup> tritt die Reaktion von *Williamson* als *zweiter Akt* in Erscheinung. Er verläuft gegenüber dem ersten, der bei Raumtemperatur leicht meßbar ist, derart langsam, daß er nur bei *höherer* Temperatur bequem meßbar ist. Mit dem Aufbrauch des HClO verläuft als *dritter Akt* die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* mit *noch geringerer* Geschwindigkeit bis zum totalen Gleichgewichte.

Dieser *Dreiakter* ist *idealisiert*, im Experimente überlappen sich die Reaktionen (II) und (III) merklich. Die Reaktion von *Williamson* ist nicht gut isolierbar beim *Chlor*, vielleicht gelingt es besser beim *Brom*. Dagegen ist im Chlorfalle die Reaktion (III) wieder leicht zu isolieren.

Der reale *Dreiakter* im Falle der Chloratbildung sieht also so aus: Erster Akt die Reaktion (I), zweiter Akt (II) und (III), dritter Akt (III) allein.

6. Der *Dreiaktverlauf* in Lösungen von NaClO und HClO ist *eklatant*. Trotzdem will *E. Abel* von den Mehraktern nichts wissen, er kennt — in meiner Sprache — *nur Einakter*, und für diesen Einakter stellt er ein Reaktionsschema auf, das auf die Reaktion von *Balard* als allein zeitbestimmend hinausläuft, und zwar für *alle drei* Halogene. Der Gedanke

<sup>11</sup> *A. Skrabal* und *A. Zahorka*, Z. Elektrochem. **33**, 59 (1927).

<sup>12</sup> *H. A. Liebafsky* und *B. Makower*, J. Phys. Chem. **37**, 1037 (1933).

ist nicht neu, er wurde ganz dezidiert von *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower* schon im Jahre 1933 ausgesprochen<sup>12</sup>.

Das Zeitgesetz der Reaktion von *Balard* hat *F. Foerster*<sup>13</sup> in bereits klassisch gewordenen Untersuchungen aufgedeckt. Es lautet:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = \xi' = k [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}^-], \quad (5)$$

mit HClO als Katalysator. Der Koeffizient *k* sei als die *Foerstersche* Konstante bezeichnet. Die *Abelsche* Theorie steht und fällt mit der *Foersterschen* Geschwindigkeitsgleichung (5). Letztere soll nach *E. Abel* auch für die analoge Brom- und Jodreaktion gelten.

Das Bestreben, dies im *Experimente* darzutun, ist alt. Schon *F. Foerster* und seine Schule haben sich *vergeblich* bemüht, und dasselbe gilt von den späteren Versuchen von *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower*.

Das Zeitgesetz (5) von *F. Foerster* gilt selbst für das *Chlor* nur *fallweise*. Der Grund ist darin gelegen, daß dieses Zeitgesetz ein „*Grenzzeitgesetz*“ ist, das aus dem *allgemeinen* Zeitgesetz durch Entartung hervorgeht.

Es ist heute nicht schwer, Lösungen von NaClO und HClO herzustellen, die so gut wie *chloridfrei* sind<sup>14</sup>. In derartigen Lösungen zeigt die *Foerstersche* Konstante *k* einen *steigenden Gang*. Die Reaktion von *Balard* ist somit eine *autokatalytische*, sie wird durch das sich bildende Chlorion Cl<sup>-</sup> beschleunigt. Bei konstanter ionaler Konzentration beschleunigt NaCl mehr als etwa NaNO<sub>3</sub>, das Ion Cl<sup>-</sup> hat eine *spezifische* Wirkung. Aus dem Zeitgesetz von *Foerster* geht letztere *nicht* hervor, es ist *unzulänglich*.

Ich habe daher nach einem Chemismus (Mechanismus) gesucht, der diesem Tatbestand Rechnung trägt. Er führt zu dem *allgemeinen* Zeitgesetz<sup>15</sup> der Reaktion von *Balard*:

$$\xi' = \frac{[\text{Cl}^-][\text{HClO}]^2[\text{ClO}^-]}{\text{prop}[\text{Cl}^-][\text{HClO}] + \text{prop}[\text{ClO}^-]^2}. \quad (6)$$

In Lösungen, in welchen das *erste* Nennerglied gegenüber dem zweiten gehörig groß ist, also in entsprechend *chloridreichen* Lösungen, entartet dieses Zeitgesetz zu dem Zeitgesetz (5) von *F. Foerster*.

Zur Zeit *Foersters* war es *nicht* möglich, gehörig chloridarme Lösungen von NaClO und HClO herzustellen, und allein diesem Umstande hat *Foerster* die Entdeckung seines Zeitgesetzes zu verdanken. Auch ich selbst glaubte vorerst, das *Foerstersche* Zeitgesetz in *reinsten* Form in

<sup>13</sup> *F. Foerster* und *F. Jorre*, J. prakt. Chem. **59**, 53 (1899). — *F. Foerster*, ebenda **63**, 141 (1901); Z. Elektrochem. **23**, 137 (1917).

<sup>14</sup> *M. P. Applebey*, J. Chem. Soc. London **115**, 106 (1919). — *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Mh. Chem. **71**, 251 (1938).

<sup>15</sup> *A. Skrabal*, Mh. Chem. **72**, 200 (1938).

*chloridfreien* Lösungen auffinden zu müssen, mußte mich aber später von dem Gegenteil überzeugen.

7. Im Falle der Chlorreaktion ist die *Kunst des Analytikers* so weit gediehen, daß man neben *Chlorat* alle Reaktanten, die im Zeitgesetz (6) aufscheinen, durch *chemische Analyse* quantitativ ermitteln kann, und zwar auch in dem *reagierenden Systeme*<sup>16</sup>.

Mit Hilfe dieser Analyse läßt sich zeigen, daß die Stöchiometrie der *Balardschen* Reaktion durch die Gl. (I) richtig wiedergegeben wird, daß  $[\text{HClO}]$  im Zuge der Reaktion *konstant* und also nicht Reaktant, sondern Katalysator ist. Die Reaktion (I) verläuft für sich allein oder isoliert.

Dagegen läßt sich die Reaktion (II) von *Williamson* nicht isolieren, sie und die Reaktion (III) überlappen sich merklich. Wohl aber läßt sich wieder die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* im isolierten Zustande beobachten.

Das allgemeine Zeitgesetz der letzteren kann man aus der allgemeinen Gl. (6) mit Hilfe der laufenden Gleichgewichte (1) und (2) leicht gewinnen. Es lautet:

$$\xi' = \frac{[\text{Cl}_2]^3}{\text{prop} [\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3 + \text{prop} [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] [\text{Cl}_2]}. \quad (7)$$

Je nach den relativen Werten der beiden Nennerglieder vermag es zu folgenden Grenzzeitgesetzen zu entarten:

$$\xi' = \frac{\text{prop} [\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3}, \quad (8)$$

$$\xi' = \frac{\text{prop} [\text{Cl}_2]^2}{[\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}, \quad (9)$$

die in bezug auf das „bleichende Chlor“ *dritter* bzw. *zweiter* Ordnung sind.

Nun wurde schon gesagt, daß die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* in der Richtung links-rechts nur einen geringen Umsatz aufweist und also nicht leicht zu beobachten ist. Nimmt man aber *Jod* an Stelle von Chlor und arbeitet in alkalischer Lösung, so gewinnt man aus den laufenden Gleichgewichten  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{J}_2^- + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{J}_3^-$  nach (8) und (9) die Grenzzeitgesetze der *Jodatbildung* aus *Trijodion*:

$$\xi' = \frac{\text{prop} [\text{OH}^-]^4 [\text{J}_3^-]^3}{[\text{J}^-]^6}, \quad (10)$$

$$\xi' = \frac{\text{prop} [\text{OH}^-] [\text{J}_3^-]^2}{[\text{J}^-]^3}. \quad (11)$$

Umgekehrt kann man aus diesen Grenzzeitgesetzen die *Konstante* des *Trijodiongleichgewichtes* gewinnen<sup>17</sup>.

<sup>16</sup> A. Skrabal, Mh. Chem. **73**, 269 (1941).

<sup>17</sup> A. Skrabal und J. Gruber, Mh. Chem. **37**, 191 (1916).

Die Zeitgesetze (10) und (11) sind *nicht* die einer Nebenwirkung, sie gehen vielmehr über das *allgemeine* Zeitgesetz ineinander unter „Zeitgesetzwechsel“ über. Auf dieses Phänomen als ein *neues* in der chemischen Kinetik habe ich vor vielen Jahren eindringlich verwiesen<sup>18</sup>.

Das Phänomen fließt aus der *allgemeinen Theorie der Simultanreaktionen* (H, 151ff.), die meiner Monographie<sup>3</sup> zugrunde liegt. Seither sind auch andere Forscher auf den „Zeitgesetzwechsel“ gestoßen<sup>19</sup>.

8. Das allgemeine Zeitgesetz (6) der Chloratbildung aus NaClO und HClO erweist sich als eine wahre Zauberformel. Sie zeigt auf der einen Seite die Bedingungen auf, unter welchen die klassische Formel von F. Foerster in Erscheinung tritt, auf der anderen leitet sie zu den exotisch anmutenden Formeln (10) und (11) der Jodatbildung aus Trijodion in alkalischer Lösung. Für die Halogenatbildung gilt das Prinzip der Kontinuität<sup>20</sup>. Diese Leistungsfähigkeit weist die Formel (5), auf welcher E. Abel seine Theorie aufbaut, *nicht* auf.

9. E. Abel bestreitet zwar nicht den Zeitgesetzwechsel, glaubt aber in Ansehung der Halogenatbildung an das Bestehen konkurrierender *Parallelwege* (Nebenwirkungen). Ebenso wenig leugne ich die Nebenwirkungen (H, 161). Ob das eine oder das andere zutrifft, vermag nur das Experiment zu entscheiden. Die Erfahrung spricht für den *Zeitgesetzwechsel*, was ich 1911 eingehend dargetan habe. Die beiden Formeln (10) und (11) schließen einander aus, wenn die *eine* Formel gilt, gilt *nicht* die andere. Die endgültige Erklärung des Phänomens brachte aber erst die allgemeine Theorie der Simultanreaktionen, die von R. Wegscheider angebahnt und von mir ausgebaut wurde<sup>21</sup>.

An der Hand des Zeitgesetzes (6) der *Chloratbildung* und der laufenden Gleichgewichte gelangen wir zu dem *allgemeinen* Zeitgesetze der *Jodatbildung* aus  $J_3^-$  in alkalischer Lösung:

$$\xi' = \frac{[\text{OH}^-]^4 [J_3^-]^3}{\text{prop } [J^-]^6 + \text{prop } [\text{OH}^-]^3 [J^-]^3 [J_3^-]}, \quad (12)$$

das allein den Sachverhalt richtig wiedergibt. Wie ersichtlich, entartet es, je nach den relativen Werten der beiden Nennerglieder, zu den Zeitgesetzen (10) und (11).

Bei geringer Alkalität und großem  $[J^-]$  geht es in das Grenzzzeitgesetz (10) über. Seine Reaktion verläuft *langsam*. Im anderen Falle erfolgt die Entartung zu (11), es ist dies das Zeitgesetz der *raschen* Reaktion der Jodatbildung aus Trijodion. Das stimmt mit dem Experiment.

<sup>18</sup> A. Skrabal, Mh. Chem. **32**, 815 (1911); **72**, 200 (1938).

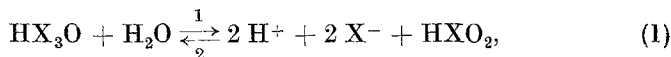
<sup>19</sup> Vgl. etwa H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **83**, 346 (1952).

<sup>20</sup> A. Skrabal, Mh. Chem. **72**, 223 (1939).

<sup>21</sup> Vgl. A. Skrabal, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).

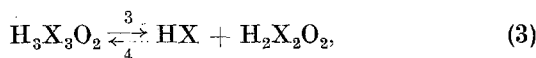
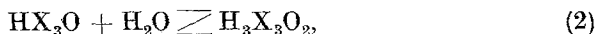
Im Falle der *Parallelwege* müßte es umgekehrt sein, und das stimmt *nicht* mit der Erfahrung.

10. Ich komme nunmehr zur *Herleitung* der allgemeinen Formel (6) aus dem *Chemismus* der Halogenatbildung, den ich im Jahre 1934 dargestellt habe<sup>22</sup>. An ihm beanstandet *E. Abel* die zeitbestimmende Reaktion (*X* ist ein Halogen der Triade):



die in der Gegenwirkung *fünfter* Ordnung ist.

Vornächst muß ich vorauschieken, daß ich mit *van't Hoff* der Ansicht bin, daß die *letzten* Bausteine der zusammengesetzten Reaktionen, die Teil- oder Urreaktionen, alle *einfach* sind (H, 40). Obige Reaktion (1) ist aber *keine* Urreaktion, sondern eine zusammengesetzte. In Anlehnung an eine Hypothese von *Armstrong* (H, 40 und 159) zerlege ich sie nach:



womit wird

$$(1) = (2) + (3) + (4) + 2(5)$$

und worin (3) allein zeitbestimmend ist.

Aus den Fließgleichgewichten folgt für die Instabilen:

$$[\text{H}_3\text{X}_3\text{O}_2] = \text{prop} [\text{H}_2\text{O}] [\text{HX}_3\text{O}] = \text{prop} [\text{HX}_3\text{O}],$$

$$[\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2] = \text{prop} [\text{HX}] [\text{HXO}_2],$$

$$[\text{HX}] = \text{prop} [\text{H}^+] [\text{X}^-].$$

Das in die zeitbestimmende Reaktion (3) eingesetzt, ergibt für die Geschwindigkeit  $x'$  der Reaktion (1):

$$x' = \text{prop} [\text{HX}_3\text{O}] - \text{prop} [\text{H}^+]^2 [\text{X}^-]^2 [\text{HXO}_2].$$

Diese Gleichung ist von derselben Form wie die der Reaktion (1) als *Direktreaktion*. Die Reaktion (1) ist eine „Pseudodirektreaktion“.

Es gilt der folgende *allgemeine Satz*: Wenn ein sehr *vollkommen* und relativ-*rasch* zerfallender Stoff reagiert, so läßt sich weder aus dem *Zeitgesetz* noch im Experimente feststellen, ob dieser Stoff *selbst* oder seine *Zerfallsprodukte* reagieren (H, 44). Diesen Satz hat vor langer Zeit *R. Wegscheider*<sup>23</sup> an der Reaktion des Ammonitrits und seiner Ionen dargetan.

<sup>22</sup> *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934); Mh. Chem. **72**, 200 (1938).

<sup>23</sup> *R. Wegscheider*, Z. physik. Chem. **36**, 543 (1901); Z. Elektrochem. **14**, 133 (1908).



Drei der Instabilen unseres Schemas ( $H_3X_3O_2$ ,  $H_2X_2O_2$ ,  $HX$ ) zerfallen nach den Teilreaktionen (2), (4) und (5) weitgehend *vollkommen* und relativ *rasch* gegenüber dem Tempo der Reaktion (3), so daß es *nicht* darauf ankommt, ob sie *selbst* oder ihre *Zerfallsprodukte* in Reaktion treten. Die pentamolare Reaktion in (1) ist somit *kein* „Haar in meiner Suppe“, wie *Abel* vermeint.

11. Aus der „Zauberformel“ (6) in Punkt 6 folgt auch das Zeitgesetz der Halogenatbildung aus  $HXO$  nach der Reaktion (II) von *Williamson*. Es lautet:

$$\xi' = \frac{[Cl^-][Cl_2][HClO]^4}{\text{prop } [Cl_2]^3 + \text{prop } [Cl^-][HClO]^3}$$

und vermag wieder auf zweierlei Weise zu entarten. Nach den Grenzzeitgesetzen ist die Reaktion in bezug auf bleichendes Chlor bald dritter, bald zweiter Ordnung.

Wegen der Überlappung der Zeitgesetze von *Williamson* und *Gay-Lussac*, also wegen des Vorliegens *zweier* Bruttoreaktionen, sind die Grenzzeitgesetze nur schwer und nur angenähert im Experimente zu realisieren. Vielleicht ist die Isolierung der Bruttoreaktion (II) im Falle der *Bromreaktion* möglich.

Da die Bruttoreaktionen (II) und (III) mit den Umsatzvariablen  $\xi_2$  und  $\xi_3$  *nebeneinander* verlaufen, sind die Reaktanten Funktionen von  $\xi_2$  und  $\xi_3$ . Letztere sind voneinander *nicht* unabhängig, sondern miteinander durch das Halogenhydrolysegleichgewicht verknüpft, es folgt die eine Variable aus der anderen nach einer quadratischen Gleichung. Die hieraus erwachsenden Schwierigkeiten sind *experimenteller* und *rechnerischer* Natur. Erstere erfordern die Ausführung *zweier* Analysen in *denselben* Zeitpunkte, also die Bestimmung von *Simultankonzentrationen* (H, 199), und können im Chlorfalle ebennoch überwunden werden<sup>16</sup>. Letztere bestehen in dem Vorliegen *zweier* simultaner Differentialgleichungen, die in geschlossener Form im allgemeinen nicht integrierbar sind, und sind die größeren. Hieraus folgt erneut die Forderung, im Experimente nach Möglichkeit auf eine *einzig*e Bruttoreaktion hinzuwirken.

12. Wenn das bleichende Halogen ausschließlich als  $HXO$  vorliegt, dann folgt aus der Formel 6 in Punkt 6 das Zeitgesetz:

$$\xi' = \frac{[H^+][X^-][HXO]^3}{\text{prop } [H^+]^3[X^-] + \text{prop } [HXO]}$$

mit den beiden Entartungen:

$$\xi' = \text{prop } \frac{[HXO]^3}{[H^+]},$$

$$\xi = \text{prop } [H^+][X^-][HXO]^2.$$

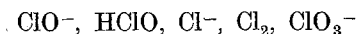
Letztere Entartung entspricht im Jodfalle dem Zeitgesetz von *E. L. C. Forster*<sup>24</sup>:

$$\xi' = \text{prop} \frac{[\text{J}^-][\text{HJO}]^2}{[\text{OH}^-]},$$

unter der Voraussetzung, daß die Hypojodite selbst in ungefähr 0,1 n alkalischer Lösung vollständig hydrolysiert sind, was die „*Jodkaliumprobe*“ einigermaßen wahrscheinlich macht<sup>13</sup>.

Erstere Entartung ist näherungsweise vielleicht in den Messungen von *A. Schwicker*<sup>25</sup> an der Jodreaktion erfüllt.

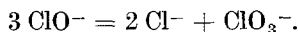
**13.** Unerläßliche *Voraussetzung* für die rechnerische Behandlung eines Simultansystems ist die Kenntnis der *Bruttoreaktionen*, d. h. der zwischen den *Stabilen* stattfindenden Umwandlungen. Mitunter sind letztere bekannt und über jeden Zweifel erhaben. Ist dies nicht der Fall, so bleibt nichts anderes übrig, als von Zeit zu Zeit eine auf 100% aufgehende *Totalanalyse* des reagierenden Systems durchzuführen. Im Falle der Chloratbildung ist dies möglich. Wir können in dem aus NaClO und HClO bereiteten System



sehr genau nebeneinander bestimmen und feststellen, daß *vornächst*

$$[\text{Cl}_2] = 0 \text{ und } [\text{HClO}] = \text{konst.}$$

ist, die anderen Reaktanten aber veränderlich sind, daß also das System nach der *einzigsten* Bruttoreaktion *anläuft*:



Erst nach der *Abreaktion* des ClO<sup>-</sup> im darauffolgenden Akte bildet sich Cl<sub>2</sub> im merklichen Ausmaße.

Während des *ersten* Reaktionsaktes folgt das *Instabile* H<sup>+</sup> nach der relativ raschen Reaktion  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$  aus dem konstanten HClO und dem veränderlichen ClO<sup>-</sup> zu

$$[\text{H}^+] = \frac{\delta[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}, \quad (1)$$

wo  $\delta$  die Dissoziationskonstante der Unterchlorigsäure ist. Die Molekelarten HClO und ClO<sup>-</sup> sind die einzigen *stabilen* Erscheinungsformen der Unterchlorigsäure.

Der Wert von  $\delta$  für 25° ist *rund*:

$$\delta = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Er ließ sich nach *sechs* ganz verschiedenen Methoden feststellen und ist

<sup>24</sup> *E. L. C. Forster*, J. Physic. Chem. 7, 640 (1903).

<sup>25</sup> *A. Schwicker*, Z. physik. Chem. 16, 303 (1895). Vgl. hierzu *A. A. Noyes*, ebenda 18, 118 (1903).

der Größenordnung nach *vollkommen gesichert*, denn die Gl. (1) ließ sich über *fünf* Zehnerpotenzen der Azidität experimentell verifizieren<sup>26</sup>.

14. Ganz anders steht es um die beiden *anderen* Unterhalogenigsäuren. Wir haben, etwa im *Jodfall*, *keine* analytische Methode, um Jodat, Jod, Jodion, Hypojodition und Unterjodigsäure nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Aus *Analogiegründen* nahm man auch hier die Beziehung:

$$[\text{H}^+] = \frac{\delta[\text{HJO}]}{[\text{JO}^-]} \quad (2)$$

an, und aus den gleichen Gründen schloß man auf die *Bruttoreaktionen*.

Was die *Unterjodigsäure* betrifft, so hat *E. Abel* durch viele Jahre an den Wert  $\delta = 2,5 \cdot 10^{-11}$  von *A. Fürth*<sup>27</sup> festgehalten. Die Neuberechnung und Wiederholung seiner Versuche hat den viel kleineren Wert  $\delta = 4,5 \cdot 10^{-13}$  ergeben<sup>28</sup>. In Ansehung des Zeitgesetzes von *E. L. C. Forster*, das in stark *alkalischer* Lösung beobachtet wurde, habe ich auf ein noch *viel kleineres*  $\delta$  schon *seinerzeit* geschlossen, und aus dem gleichen Grunde schließt *heute E. Abel* ebenfalls auf ein  $\delta \sim 10^{-14}$ .

Dieser Wert ist — zum Unterschied von dem des Chlors — keineswegs *gesichert*, die experimentelle Überprüfung der Beziehung (2) steht noch aus. Vielleicht ist folgende Überlegung zulässig.

Von der Unterchlorigsäure ist das Anhydrid  $\text{Cl}_2\text{O}$  sehr wohl *bekannt*. Es ist zugleich das Anhydrid der dimeren Säure  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ , die als *Instabiles* sowohl in meinem Schema als auch in dem von *Abel* eine Rolle spielt, im letzteren in Form des Ions  $\text{Cl}_2\text{O}_2^{2-}$ . Vom  $\text{Cl}_2\text{O}$  steht fest, daß es weitgehend *hydratisiert* ist<sup>26</sup>, so daß  $\text{HClO}$  und sein Ion  $\text{ClO}^-$  die *einzigsten stabilen Formen* der Unterchlorigsäure sind, die sich nach (1) regeln.

Bei *Jod* kann es *anders* sein. Von der *Jodsäure*  $\text{HJO}_3$  kennt man das Anhydrid  $\text{J}_2\text{O}_5$ , die polymeren  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$  und  $\text{H}_3\text{J}_3\text{O}_9$ , ihre Salze und Ionen als *Stabile*. Sie entsprechen den Erscheinungsformen  $\text{HJO}$ ,  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_2$  und  $\text{J}_2\text{O}$  der *Unterjodigsäure*.

Stellt man nun die *ad hoc-Hypothese* auf, daß von letzteren das Anhydrid  $\text{J}_2\text{O}$  *allein* ein *Stabiles* ist, so würde aus ihr folgen:

1. Die Unterjodigsäure ist eine *überaus schwache Säure*, weil sie zum Großteil als *Anhydrid* vorliegt.

2. Sie gibt nach (2) *keine* Konstante  $\delta$ , auch keine „*apparente*“, da aus *einem* Mol  $\text{J}_2\text{O}$  *zwei* Mole  $\text{HJO}$  entstehen, zum Unterschied von der Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , wo aus *einem* Mol  $\text{CO}_2$  *ein* Mol  $\text{H}_2\text{CO}_3$  hervorgeht.

3. Bei der großen Hydratisierungsgeschwindigkeit von  $\text{J}_2\text{O}$  gibt es auch in stark alkalischer Lösung die „*Jodkaliumprobe*“.

<sup>26</sup> A. Skrabal und A. Berger, Mh. Chem. 70, 168 (1937). Hier alle Literatur.

<sup>27</sup> A. Fürth, Z. Elektrochem. 28, 57 (1922).

<sup>28</sup> A. Skrabal, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1570 (1942).

4. Für das Instabile HJO als Funktion des Stablen  $J_2O$  folgt:

$$[HJO]^2 = \text{prop } [J_2O]$$

und demgemäß für das *Forstersche* Zeitgesetz die Form:

$$\xi' = \text{prop } \frac{[J^-][J_2O]}{[OH^-]}.$$

Alle vier Folgerungen stehen im Einklang mit der Erfahrung im Experimente. Unsere Hypothese läßt sich aber *nicht beweisen*, da wir *dermalen keine* analytische Methode besitzen, um HJO,  $JO^-$  und  $J_2O$  nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

15. Nach *E. Abel* soll das *ganze* Problem der Halogenatbildung, die er *allein* auf die *Foerstersche* Formel zurückführt, *gelöst* sein. Einmal wurde diese beim Brom und Jod *niemals* gefunden, und ferner vermag sie *nicht* die *feststehende* Beschleunigung der Chloratbildung durch  $Cl^-$  in den Lösungen von  $NaClO$  und  $HClO$  zu erklären. Kein einziges allgemeines Zeitgesetz der Halogenatbildung ist *frei* von dem betreffenden Halogenid.

*E. Abel* baut seinen Mechanismus auf dem „electron transfer“ auf, auf den sich grundsätzlich *alle* Redoxvorgänge zurückführen lassen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß man in der *Zergliederung* der Bruttoreaktionen nur so weit zu gehen braucht, als *notwendig* und *zureichend* ist, um die experimentellen Tatsachen und Zeitgesetze zu *deuten*. Was darüber *hinausgeht*, ist unbewiesene oder unbeweisbare *Hypothese*.

Als ich 1907 als instabile Erscheinungsform der Unterjodigsäure das Kation  $J^+$  annahm, war für mich der folgende *Tatbestand* maßgebend. Wenn in Lösung Jod und Alkali zusammengebracht werden, so stellt sich in unmeßbar rascher Reaktion, jedenfalls aber in *sehr rascher* Reaktion, das Jodhydrolysegleichgewicht ein, und von da ab bildet sich *Jodat* in *relativ langsamer*, meßbarer Reaktion. Analysiert man aber das aus Jod und Alkali erzeugte System *sofort* nach seiner Bereitung, so findet man stets, daß das bleichende Jod *sehr merklich* zurückgegangen ist. Man kann daher sagen, daß die Bildung der Hypojoditstufe die Bildung von *Jodat induziert*. Chemische Induktion und chemische Katalyse sind immer nur klassifikatorische Akte und *keine* Erklärung des Phänomens. Eine *Erklärung* liegt vor, wenn man annimmt, daß die Bildung der Hypojoditstufe über eine sehr *reaktionsfähige* Form der Unterjodigsäure erfolgt, die einerseits zu den *stabilen* Formen der Unterjodigsäure, andererseits zu *Jodat* zu reagieren vermag. Als eine derartige reaktionsfähige Form der Unterjodigsäure „tippte“ ich auf das Kation  $J^+$ , und die viel späteren interessanten Beobachtungen von *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*<sup>29</sup> zeigen, daß dieser „Tip“ kein schlechter gewesen ist.

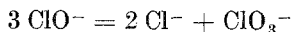
<sup>29</sup> *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*, *Nature* **164**, 446 (1949).

16. Von allen Chemismen ist der der *Redoxvorgänge* erfahrungsgemäß am verwickeltesten. Diese Vorgänge sind dadurch gekennzeichnet, daß das Reduzens vom Oxydans oxydiert und das Oxydans vom Reduzens reduziert wird. Es liegen somit stets *zwei* Vorgänge vor, die miteinander verknüpft sind und ineinandergreifen wie die Räder eines Zahnradgetriebes. Von diesem Gedankengang ausgehend, hoffte ich zu *einfacheren* Systemen zu gelangen, indem ich von *einem* Stoff ausging, der Reduzens und Oxydans *zugleich* ist. Es sind das die „*Disproportionierungen*“ oder der spontane Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe in zwei äußere. Als eine solche Disproportionierung wählte ich den Zerfall des bleichenden Hylogens in Halogenid und Halogenat.

Möglicherweise ist *E. Abel* von einem ähnlichen Gedanken ausgegangen, als er die Disproportionierung der *Salpetrigsäure* zum Gegenstand seiner Untersuchungen machte. Wenn dies der Fall sein sollte, so hat er die *glücklichere Hand* gehabt, denn die Kinetik der *Salpetrigsäure* ist in ihrer Erforschung zweifellos weiter gediehen als die Disproportionierung des bleichenden Halogens, die von einer befriedigenden Problemlösung noch entfernt ist und manche Fragen offen läßt, wie ich im vorstehenden zeigen konnte.

17. Die *wesentlichen* Ergebnisse der vorstehenden Darlegungen lassen sich — wie ich meine — am besten folgendermaßen *kurz* zusammenfassen.

Im Jahre 1835 hat *A. J. Balard* gefunden, daß die Bildung von *Chlorat* aus *Hypochlorit* nach der Bruttogleichung:



nur dann mit *merklicher* Geschwindigkeit statthat, wenn gleichzeitig auch *freie* Unterchlorigsäure  $\text{HClO}$  zugegen ist. Im Jahre 1899 haben dann *F. Foerster* und seine Schule gezeigt, daß die Geschwindigkeit  $\xi'$  der Chloratbildung nach der *Balardschen* Reaktion dem *Zeitgesetze*

$$\xi' = k [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}^-] \quad (1)$$

mit  $\text{HClO}$  als *Katalysator* unterliegt.

In allerletzter Zeit hat *E. Abel* einen Chemismus (Mechanismus) aufgestellt, nach welchem *alle* Halogenatbildung auf das *Zeitgesetz* von *Foerster* hinausläuft, und zur gleichen Auffassung sind *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower* bereits 1933 gelangt.

Demgegenüber ist zu bemerken, daß sich schon *F. Foerster* *vergeblich* bemüht hat, das *Zeitgesetz* (1) bei der analogen Brom- und Jodreaktion wiederzufinden, und das gleiche gilt von den Versuchen von *Liebhafsky* und *Makower*. Darüber hinaus ist festzustellen, daß die *Foerstersche* Konstante  $k$  in (1) in reinen Lösungen von  $\text{NaClO}$  und  $\text{HClO}$  *nicht* konstant ist, sondern zunächst *ansteigt*, daß die *Balardsche* Reaktion eine

*autokatalytische* ist und durch  $\text{Cl}^-$  *beschleunigt* wird. Nur bei entsprechender *Chloridkonzentration* ist  $k$  wirklich *konstant*.

Ich habe daher 1938 nach einem Chemismus gesucht, der diesem Tatsachenbestand Rechnung trägt. Er führt zu dem *allgemeinen* Zeitgesetz der *Balardschen* Reaktion:

$$\xi' = \frac{[\text{Cl}^-][\text{HClO}]^3[\text{ClO}^-]}{\text{prop}[\text{Cl}^-][\text{HClO}] + \text{prop}[\text{ClO}^-]^2}. \quad (2)$$

In Lösungen, in welchen das *erste* Nennerglied gegenüber dem zweiten gehörig groß ist, also in entsprechend *chloridreichen* Lösungen, *entartet* dieses allgemeine Zeitgesetz (2) zur Gl. (1) von *F. Foerster*.

Das allgemeine Zeitgesetz (2) gibt auch Antwort auf die Frage, *warum* das *Foerstersche* Zeitgesetz im Brom- und Jodfalle *nicht* oder nur schwer zu finden ist. Bei letzteren Halogenreaktionen ist das sich rasch einstellende Halogenhydrolysegleichgewicht allzusehr nach der Seite des *freien Halogens* verlagert. Wenn diese Verlagerung eine vollkommene ist, so liegt — im Chlorfalle — als *neue* Bruttoreaktion ausschließlich

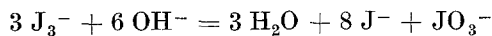


vor, und aus dem Zeitgesetz (2) wird:

$$\xi' = \frac{[\text{Cl}_2]^3}{\text{prop}[\text{H}^+]^4[\text{Cl}^-]^3 + \text{prop}[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{Cl}_2]}. \quad (3)$$

Diese neue Bruttoreaktion ist im Chlorfalle schwer zu beobachten, weil der Umsatz in der Richtung der *Chloratbildung* allzu *gering* ist.

Dagegen ist die *Jodatbildung* aus Trijodion in *alkalischer* Lösung nach



im Experimente *leicht* zu realisieren. Für diese Reaktion folgt nach (3) das allgemeine Zeitgesetz:

$$\xi' = \frac{[\text{OH}^-]^4[\text{J}_3^-]^3}{\text{prop}[\text{J}^-]^6 + \text{prop}[\text{OH}^-]^3[\text{J}^-]^3[\text{J}_3^-]}. \quad (4)$$

Diese Zeitgleichung und ihre Entartungen sind, wie ich 1911 zeigen konnte, experimentell ausgezeichnet verifiziert.

*Nicht* das Zeitgesetz (1) von *F. Foerster*, sondern *allein* das Zeitgesetz (2) wird *allen* Erfahrungen gerecht.