

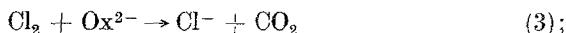
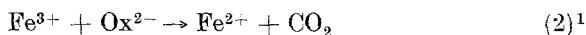
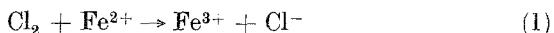
Notiz zum System Ferro-, Ferriion, Oxalsäure, Chlor

Von
E. Abel*

(Eingegangen am 20. Februar 1957)

Die Beschleunigung der Umsetzung zwischen Chlor und Oxalsäure in Gegenwart von Ferroion wird auf einen Induktionseffekt zurückgeführt.

In dem im Titel genannten System können nachfolgende Reaktionen vor sich gehen; in schematischer Darstellung:



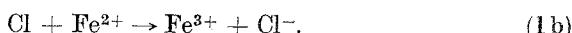
(3) ergibt sich überdies im Falle gleichzeitigen Bestandes von (1) und (2).

Ad (1)

Diese Reaktion verläuft so schnell, daß ein Einblick in ihren Mechanismus auf Grund unmittelbar kinetischer Daten wohl als ausgeschlossen gelten kann. Dessen ungeachtet wird man in Analogie zu mancherlei ähnlichen Reaktionen von vorneherein vermuten, daß auch hier eine zweistufige Reaktionenfolge vorliegt mit der ersten Stufe



gefolgt von Umsetzung zwischenzeitlich gebildeten Cl-Atoms mit Fe^{2+} , dem in reichlicher Konzentration vorliegendem Cl_2 -Partner:



* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Ox^{2-} sei Symbol für jede der drei Oxalsäure-„Formen“ $(\text{COOH})_2$, $(\text{COO})_2\text{H}^-$, $(\text{COO})_2^{2-}$.

Indessen, eine vor etwa einem Jahrzehnt erschienene bemerkenswerte Arbeit² scheint dieser so sehr naheliegenden Annahme nicht zu entsprechen. Vielmehr³ soll die zweite Stufe Zusammenschluß zweier Chloratome zu Chlormolekül beinhalten:



so daß (1) das Bruttoergebnis wäre

$$\text{nicht von } (1) = (1a) + (1b),$$

$$\text{sondern von } 2(1) = 2(1a) + (1\beta).$$

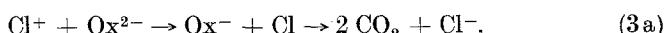
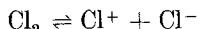
Allerdings sei in sachlicher Richtigstellung sofort hinzugefügt, daß vom Autor selbst, befaßt mit anderweitigen weiter unten zu besprechenden Überlegungen, die hier dargelegte Folgerung nicht gezogen wird, doch ist diese an Hand der Ausführungen des Autors meines Erachtens nicht zu umgehen.

Ad (2)

Im Dunkeln scheinen Ferrisalz und Oxalsäure, unabhängig von der „Form“, in welcher letztere vorliegt, miteinander praktisch überhaupt nicht zu reagieren; ich konnte zwar für diese Behauptung in der Literatur keinen unzweideutigen Beleg finden, aber aus den zahlreichen und höchst sorgfältigen Untersuchungen über die Photoreaktion⁴ zwischen den genannten Komponenten läßt sich für die Dunkelreaktion die genannte Aussage wohl mit hinreichender Sicherheit herleiten.

Ad (3)

Von den drei einleitend angeführten Reaktionen ist die zwischen Chlor und Oxalsäure die uns hier besonders interessierende. In ausführlicher Weise haben vor einem Vierteljahrhundert *R. O. Griffith* und *A. McKeown*⁵ die Kinetik dieser Reaktion studiert und als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Umsetzung zwischen unterchloriger Säure und Bioxalation ermittelt. In neuerer Fassung wird dieser Mechanismus wohl zu ersetzen sein durch die den Weg über Chlorkation verzeichnende Formulierung



² *H. Taube*, Chain Mechanisms for the Reaction of Chlorine and Oxalic Acid. J. Amer. Chem. Soc. **68**, 611 (1946).

³ Ich folge hier und nachstehend den Daten, die in Tabelle 1 (S. 612) und Tabelle 2 (S. 613) der genannten Arbeit zusammengefaßt sind und relativ hohen Werten des Verhältnisses (Cl_2) : (Ox^{2-}) entsprechen.

⁴ Über die bezügliche Literatur siehe etwa die Übersicht Z. analyt. Chem. **146**, 161 (1955); (G. Gopala Rao, G. Arawamudan und N. C. Venkatamma).

⁵ Trans. Faraday Soc. **28**, 518 (1922).

die über die Gleichgewichte

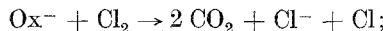
$$[\text{Ox}^{2-}] = \text{prop.} \frac{[\text{OxH}^-]}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{Cl}^+] = \text{prop.'} \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]}$$

gleichfalls zu der von den Autoren gefundenen Kinetik führt.

Hier setzt nun die genannte Arbeit Taubes ein; er kommt zu dem wichtigen Ergebnis, daß Reaktion (3) bei gleichzeitigem Ablauf von (1) wesentlich — um Vielfaches — beschleunigt wird, und erklärt dieses überraschende, aber durchaus sichergestellte Resultat durch die Annahme, daß es das dank des Ablaufes der Reaktionenfolge (1a) + (1β) sich auf stationäre Konzentration einstellende Chloratom ist, das in Einwirkung auf Ox^{2-} ⁶ einen erweiterten — zweiten — Weg für die Reaktion (3) schafft, durch Bildung von Oxalatoion, aber nicht über Chlorkation Cl^+ (unterchlorige Säure) — Umsetzung (3a) —, sondern über Chloratom Cl, Umsetzung (3α):



gefolgt von



Cl-Atom entstamme dem Schritt (1a), dessen Geschwindigkeit identifiziert wird mit der Geschwindigkeit (R) des Zutropfens der Ferrosalzlösung in das Chlor und Oxalsäure (und HCl) enthaltende System (R = Zahl der pro Minute zugesetzten Mole Fe^{2+}); die Konzentration, mit der Cl in (3α) reagiere — und dies ist der wesentliche Punkt, der mich zu vorliegender Notiz veranlaßt —, sei dessen aus dem Zusammenwirken von (1a) und (1β) resultierende *stationäre* Gehalt, berechnet aus dem Ansatz

$$R = k_{1\beta} [\text{Cl}]^2,$$

so daß sich die Geschwindigkeit von (3) auf dem mit (1) gekoppelten Wege ergäbe zu

$$-\frac{d(\text{Ox}^{2-})}{dt} = \bar{\alpha} \sqrt{k_{1\beta} (\text{Ox}^{2-})} \sqrt{R},^7$$

wobei unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen $[(\text{Ox}^{2-})]$ in Überschuß zu (Cl_2) eine Geschwindigkeitskonstante $\bar{\alpha}$ resultiere:

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha} \sqrt{k_{1\beta}} = \frac{-\Delta(\text{Ox}^{2-})}{(\text{Ox}^{2-}) \sqrt{R} \Delta t}.$$

In weiterem Umfange — allerdings nicht ohne gewisse Ausnahmen — wurde in der Tat sehr befriedigende Konstanz von $\bar{\alpha}$ erhalten. Obwohl solcherart die gegebene Argumentation stark gestützt zu sein scheint,

⁶ Als weiterer „Kettenabbruch“ ist $\text{Cl} + \text{Ox}^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{Cl}^-$ angegeben, doch kann dieser in bezug auf die hier in Rede stehende Diskussion zunächst übergangen werden (siehe oben, sowie die späteren Ausführungen).

⁷ Ox^{2-} sei hier in analytischer Konzentration () ausgedrückt, da eine Angabe über deren reagierende Form nicht vorliegt.

und seitens des Autors die Diskussion in diesem ihrem Sinne geführt wird, möchte ich ihr nicht zustimmen. Es ist die Außerachtlassung des doch jedenfalls *mit* zu berücksichtigenden Folgevorganges (1 b) und die außerordentlich weitgehende Rechtslage des $2 \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ -Gleichgewichtes, die der gegebenen Interpretation wohl recht wenig Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen erlaubt. Sofern sich daher für die in Koppelung mit (1) erzielte Beschleunigung von (3) eine andersartige, den genannten Einwändern nicht unterliegende Deutung als möglich erweist, so scheint mir eine solche in bevorzugter Weise erwähnenswert — selbst unter Verzicht auf die doch nicht immer unwiderlegliche Beweiskraft einer gewonnenen Konstanz.

Eine solche Möglichkeit besteht: es liegt Induktion vor. Reaktion (1) zwischen Chlor und Ferroion, genauer ausgedrückt, deren erster Schritt (1 a), *induziert* Reaktion (3) zwischen Chlor und Oxalsäure, und zwar auf dem durch Schritt (3 α) verzeichneten Wege: Die Literatur gibt hierfür ein sehr instruktives Beispiel⁸: Oxalsäure, für sich durch Bichromat kaum oxydierbar, wird in Gegenwart der Oxydation (Titration) von Ferrosulfat durch Bichromat schnell und weitgehend mitoxydiert, so daß die sonst glatte Titration weitgehend gestört ist. Die Rolle von Bichromat spielt in unserem Falle — und doch wohl in sehr einleuchtender Weise — Chlor; es tritt Verteilung von Cl zwischen (1 b) und (3 α) ein, zwischen den in relativ hoher Konzentration vorliegenden Partnern Fe^{2+} und Ox^{2-} . Unter vergleichbaren Umständen würde unter den Versuchsbedingungen Taubes die Reaktionsgeschwindigkeit von (3) etwa proportional der Zutropfgeschwindigkeit R sein, wenn nicht auch „Fehlleistungen“ einträten, Umsetzung von induzierendem Cl mit Oxalato-„anstatt“ mit Oxalatiion, wie solche in Anmerkung 6 verzeichnet ist, und die — in bruttогemäßer Ausdrucksweise — dem weiteren Angriff von Cl_2 auf Ox^{2-} , richtiger von Cl_2 auf Ox^- entgegensteht. So mag leicht hin in bezug auf R eine „Reaktionsordnung“ resultieren, die zwischen eins und null gelegen ist, also der vom Autor errechneten Wurzelbeziehung näherungsweise entspricht⁹.

⁸ C. R. Viswanadham und G. Gopala Rao, Current Sci. 12, 327 (1943).

⁹ In Hinblick auf den Titel der in Rede stehenden Arbeit sei bemerkt, daß das Kriterium einer Kettenreaktion mir hier nicht vorzuliegen scheint.