

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.¹

II.

Die Kinetik der Hypobromite in schwach alkalischer Lösung

von

Anton Skrabal.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1908.)

Inhalt: Orientierende Vorversuche. Der Einfluß der Wasserstoff- und Bromionenkonzentration. Die Bildung von Bromat aus Brom. Die Elektrolytwirkung. Die spezifische Wirkung der Bromide. Die kinetische Gleichung. Mechanismus der Hypobromitreaktion. Zusammenfassung.

Orientierende Vorversuche.

Während die Hypojodit- und Hypochloritreaktion wiederholt der Gegenstand kinetischer Untersuchungen gewesen sind, ist über den zeitlichen Verlauf der Hypobromitreaktion nicht viel bekannt. Aus dem vorliegenden experimentellen Material kann nur entnommen werden, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildung mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration rasch abnimmt und erst bei sehr großen Alkalikonzentrationen eine merkliche Beschleunigung erfährt. Eine zur Kenntnis der Reaktionsordnung führende Bearbeitung hat die Hypobromitreaktion noch nicht gefunden. Die bisherigen Erfahrungen

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319. — In der Fußnote auf p. 349 dieser Abhandlung soll es statt Manganion »Manganion« heißen.

haben gelehrt, daß die Bromatbildung nur dann mit bequem meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wenn die Konzentration der Hydroxylionen nicht viel größer ist als diejenige im reinen Wasser, wenn also die Reaktion in nahezu neutraler Lösung erfolgt.

Ad hoc angestellte Versuche ergaben, daß die Alkalinität der aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat hergestellten Lösungen eine geeignete ist. Indem Hypobromit verschwindet und die Salze der starken Säuren HBr und HBrO_3 als Reaktionsprodukte entstehen, erfährt die Konzentration der Hydroxylionen während des Reaktionsverlaufes eine Abnahme. Zur Erzielung einfacher und übersichtlicher Versuchsbedingungen empfiehlt es sich jedoch, die Konzentration der Ionen OH' konstant zu halten. Mit großer Annäherung ist dies zu erreichen, wenn die Konzentrationen von Na_2CO_3 und NaHCO_3 hinreichend groß gegenüber der Konzentration des Hypobromits gewählt werden. Als weitere Vereinfachung ergibt sich der unter diesen Bedingungen vollständige Verlauf der Hypobromitreaktion. Eine einfache Überlegung lehrt, daß in derartigen Lösungen die Konzentration der Wasserstoffionen der Konzentration des Natriumbicarbonats direkt und derjenigen des Natriumcarbonats verkehrt proportional ist. Für die Konzentration der Hydroxylionen gilt natürlich die inverse Beziehung. Aus dem schwachen Säurecharakter der unterbromigen Säure, die wahrscheinlich eine viel schwächere Säure¹ ist als die ohnehin sehr schwache unterchlorige Säure,² kann endlich geschlossen werden, daß in diesen Lösungen die Hypobromite in der Form ihrer hydrolytischen Komponente, also als HBrO vorhanden sind.

Die den folgenden Versuchen vorangestellte Zusammensetzung der Reaktionsgemische zeigt Grammformelgewichte pro Liter der Lösung an. Die Hypobromitkonzentration erscheint als veränderliche Größe am Kopfe der Versuche nicht angeführt. Die Menge des Hypobromits wurde im Verhältnis zu den übrigen dem Reaktionsgemisch zugesetzten Stoffen

¹ H. Kretzschmar, *Zeitschr. Elektrochem.*, 10 (1904), 789.

² J. Sand, *Zeitschr. physik. Chem.*, 48 (1904), 610.

sehr klein bemessen. Der Zusatz von Hypobromit erfolgte zunächst in Form von Natronlauge, die im Sinne der Gleichung



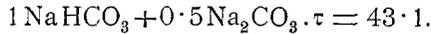
zu $\frac{2}{3}$ mit Brom gesättigt wurde. Später wurde den Gemischen direkt Bromwasser oder Brombromnatriumlösung zugegeben, wobei sich der Charakter des Reaktionsverlaufes als unabhängig von der Art der Zubereitung des reagierenden Gemisches erwies.

Zur Bestimmung der variablen Hypobromitkonzentration wurde eine abpipettierte Menge des Reaktionsgemisches, das vor direktem Lichte geschützt, im Thermostaten aufbewahrt wurde, mit einer hinreichenden Menge einer titrierten Arsenik-säure-Natriumbicarbonatlösung, dann mit etwas Jodkalium versetzt, worauf die Zurückmessung des Überschusses an arseniger Säure mit einer $\frac{1}{20}$ -oxydimetrischnormalen Jodjodkaliumlösung erfolgte. Der Zusatz von Jodkalium erwies sich als notwendig, weil die Reaktion zwischen arseniger Säure und Hypobromit unter den vorliegenden Aziditätsverhältnissen nicht momentan verläuft. Sind aber Jodionen zugegen, so setzen sich diese mit dem Hypobromit um und die Oxydation der arsenigen Säure erfolgt plötzlich. Bei den ersten vier Versuchen wurde dieser Kunstgriff noch nicht angewandt, worauf die schlechtere Übereinstimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten zurückgeführt werden muß. Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach den in der ersten Abhandlung¹ angegebenen empfindlichen Intervallformeln.

Die Hypobromitkonzentration c der folgenden Versuche ist in Kubikzentimetern $\frac{1}{20}$ norm. Jodlösung pro 50 cm^3 des Reaktionsgemisches angegeben. Die Zeitintervalle Δt entsprechen Minuten, die Temperaturen τ der einzelnen Reaktionsgemische Graden Celsius.

¹ A. Skrabal, l. c., p. 332.

1. Versuch.



Δt	c	$10^3 k_1$	$10^4 k_2$	$10^5 k_3$
—	45.30	—	—	—
2	38.75	34	19	4.5
7	21.90	35	28	10.1
8	16.70	15	18	9.4
11	13.15	9	15	10.0
17	10.70	5	10	8.7
33	7.85	4	10	11.3
55	5.50	3	10	15.3

2. Versuch.



Δt	c	$10^3 k_1$	$10^4 k_2$	$10^5 k_3$
—	30.10	—	—	—
2	24.85	42	35	13
6	17.60	25	28	13
8	12.20	20	31	22
12	9.45	9	20	19
13	7.35	8	23	28
18	5.60	7	24	37
26	4.25	5	22	45

Die Übereinstimmung der Koeffizienten k_2 ist noch am besten. Die Reaktion ist demnach in bezug auf die Hypobromitkonzentration zweiter Ordnung. Ein Vergleich der k_2 -Werte der Versuche 1 und 2 lehrt, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildung der ersten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Zur Entscheidung der Frage, ob unter den gewählten Versuchsbedingungen neben der Bromatbildung auch ein Zerfall des Hypobromits unter Sauerstoffverlust stattfindet, wurden bei einigen der folgenden Versuche zu Anfang und gegen Ende der Reaktion Proben gezogen und diese auf ihren Gehalt an »Gesamtsauerstoff« geprüft. Zu diesem Zwecke wurde mit KJ versetzt, mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen. Differenzen ergaben sich nicht oder lagen innerhalb der Versuchsfehler. Ein Zerfall der Hypobromite

unter Abgabe von Sauerstoffgas findet demnach in schwach alkalischer Lösung zu einem nachweisbaren Betrage nicht statt.

Die nachstehenden Versuche zeigen den Einfluß der Bromionen auf den Reaktionsverlauf.

3. Versuch.



Δt	c	$10^4 k_2$
—	28.20	—
10	18.95	17
10	14.65	15
15	11.60	12
23	8.80	12
37	6.75	9
50	4.60	14

4. Versuch.



Δt	c	$10^4 k_2$
—	17.30	—
6	10.35	65
6	7.30	67
7	4.70	108
7	4.10	45
16	3.30	37
29	1.85	82

Die Hypobromitreaktion wird also durch Bromide stark beschleunigt. Aus Versuch 2 und 3 berechnet sich der Temperaturkoeffizient der Reaktion zu 1.45 pro 10° C.

Zur sicheren Feststellung der Reaktionsordnung in bezug auf Hypobromit wurde noch der Verlauf der Reaktion bei ungleichen Anfangskonzentrationen des Hypobromits unter sonst identischen Versuchsbedingungen messend verfolgt.¹

¹ Methode von van't Hoff. Vergl. hierzu J. H. van't Hoff und E. Cohen, Chem. Dynamik, Leipzig 1896, p. 105; A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Chem., 19, 604 (1896); W. Nernst und C. Hohmann, ibid. 11, 375 (1893), und W. Nernst, Theoretische Chemie, 2. Auflage, Stuttgart 1898, p. 524.

Von nun ab ist die Konzentration der Hypobromitlösungen in Kubikzentimetern der $\frac{1}{20}$ norm. Jodlösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches angegeben.

5. Versuch.



$$\tau = 21.8.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	57.10	—
10	49.25	27.9
20	36.30	36.2
22	27.15	42.2
226	8.20	37.7
112	6.00	39.9
155	4.40	39.1

6. Versuch.



$$\tau = 21.8.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	28.40	—
10	27.15	16.2
32	21.60	29.6
43	16.20	35.9
225	7.15	34.7
113	5.70	31.5
155	4.20	40.4

In Versuch 5 ist die Anfangskonzentration doppelt so groß als in Versuch 6. Der Mittelwert der Konstanten k_2 ist in beiden Versuchen nahezu gleich. Die Geschwindigkeit ist demnach der zweiten Potenz der Hypobromitkonzentration proportional.

Der Einfluß der Wasserstoff- und Bromionenkonzentration.

Nach den obigen Ergebnissen war zu erwarten, daß die Hypobromitreaktion analog der Hypojoditreaktion nach der kinetischen Gleichung

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}'][\text{Br}']K[\text{HBrO}]^2 \quad (1)$$

verläuft. Durch vorstehende Schreibweise soll angedeutet werden, daß die Konzentrationen von H' und Br' während der einzelnen kinetischen Versuche konstant gehalten wurden. Als weitere Beziehung folgt dann die Gleichung

$$K = \frac{k_2}{[H'][Br']}. \quad (2)$$

Die nachstehende Versuchsreihe wird dartun, inwieweit die Gleichung (2) eine experimentelle Bestätigung durch die Messungen findet.

Versuchsreihe.

$$\tau = 24 \cdot 8.$$

7. Versuch.



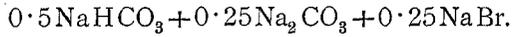
Δt	c	$10^5 k_2$
—	36·20	—
9	32·90	30·8
10	29·90	30·5
25	24·10	32·2
35	19·00	31·8
38	15·90	27·0
157	9·00	30·7
170	6·05	31·9

8. Versuch.



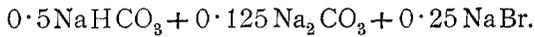
Δt	c	$10^5 k_2$
—	46·90	—
8	39·30	51·5
11	32·80	45·9
17	24·60	59·8
19	20·55	42·2
25	15·20	68·5
154	7·35	45·6
169	4·70	45·4

9. Versuch.



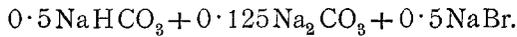
Δt	c	$10^5 k_2$
—	17.70	—
9	16.80	33.6
17	15.05	40.7
30	12.70	41.0
45	10.20	42.9
60	8.50	32.6
183	5.00	45.0
248	3.30	41.5

10. Versuch.



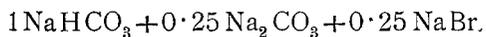
Δt	c	$10^5 k_2$
—	43.60	—
6	38.85	46.7
8	33.15	55.3
9	28.20	58.8
11	23.80	59.6
17	19.10	60.8
33	13.70	62.5
40	10.30	60.2
56	7.75	57.0
178	4.40	55.2

11. Versuch.



Δt	c	$10^5 k_2$
—	43.45	—
6	37.05	66.3
6	31.70	75.9
6	27.55	79.2
11	22.35	76.8
11	18.85	75.5
11	16.40	72.1
20	13.20	73.9
21	11.15	66.3
36	8.90	63.0
151	5.10	55.0

12. Versuch.



Δt	c	$10^5 k_2$
—	16.90	—
7	14.70	127
7	12.90	136
13	10.45	140
12	9.00	129
15	7.65	131
22	6.25	133
33	5.00	121
188	2.45	111

13. Versuch.



Δt	c	$10^5 k_2$
—	45.45	—
6	30.20	185
7	21.65	187
7	16.90	185
9	13.40	172
11	10.85	159
33	7.20	142
33	5.55	125
41	4.40	115
67	3.40	100

14. Versuch.



Δt	c	$10^5 k_2$
—	42.45	—
5	31.70	158
5	25.70	147
5	21.90	135
12	16.70	119
10	14.15	108
10	12.40	100
14	10.70	92
25	8.75	83
69	6.10	72
155	3.75	66

Übersicht.

Versuch	[NaHCO ₃]	[Na ₂ CO ₃]	[H ⁺]	[NaBr]	[H ⁺][Br [']]	10 ⁵ <i>k</i> ₂ ¹	<i>a</i> 10 ⁵ <i>K</i>
7	0·5	0·5	<i>a</i>	0·25	0·25 <i>a</i>	30·7	123
8	0·5	0·5	<i>a</i>	0·5	0·5 <i>a</i>	51·3	103
9	0·5	0·25	2 <i>a</i>	0·25	0·5 <i>a</i>	39·6	79
10	0·5	0·125	4 <i>a</i>	0·25	<i>a</i>	57·3	57
11	0·5	0·125	4 <i>a</i>	0·5	2 <i>a</i>	70·4	35
12	1	0·25	4 <i>a</i>	0·25	<i>a</i>	128	128
13	1	0·125	8 <i>a</i>	0·25	2 <i>a</i>	(152)	(76)
14	1	0·125	8 <i>a</i>	0·5	4 <i>a</i>	(108)	(27)

Setzt man die Konzentration der Wasserstoffionen des Versuches 7 gleich *a*, so ergeben sich für die der übrigen Versuche die unter [H⁺] angeführten Beträge. Ein Blick auf die letzte Kolumne zeigt, daß die nach Gleichung (2) berechneten Werte durchaus nicht konstant sind. Während das Produkt [H⁺][Br[']] auf den 16fachen Wert ansteigt, fällt *K*, beziehungsweise *a* 10⁵ *K* auf den 4·4^{ten} Teil des ursprünglichen Betrages. Etwas befriedigender ist die Konstanz der *K*-Werte bei je zwei benachbarten Versuchen, namentlich dann, wenn das Produkt [H⁺][Br[']] nicht zu groß und die Zusammensetzung der Reaktionsgemische nicht allzu verschieden ist.

Die Bildung von Bromat aus Brom.

Die Übersicht lehrt, daß der Vorgang der Bromatbildung der kinetischen Gleichung (1) namentlich dann nicht gehorcht, wenn das Produkt [H⁺][Br[']] zufolge großer Wasserstoffionenkonzentration zu hohe Beträge erreicht. Die Abweichung äußert sich dann selbst in der Ordnung der Reaktion in bezug auf Hypobromit, indem die Koeffizienten *k*₂ ihre Konstanz verlieren und einen deutlichen Gang aufweisen. Bei den Versuchen 13

¹ Mittelwert der einzelnen Versuche.

und 14 sinken die Koeffizienten während des beobachtenden Verlaufes auf ungefähr die Hälfte des Anfangswertes. Bei diesen Versuchen ist es nicht mehr zulässig, aus den Werten von k_2 die Mittelwerte zu berechnen, weshalb diese in die Übersicht in Klammern gesetzt wurden. Eine Wiederholung des Versuches 14 ergab für die Koeffizienten der ersten, zweiten und dritten Ordnung folgende Werte.

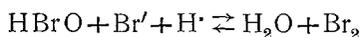
15. Versuch.



$$\tau = 24.9.$$

Δt	c	$10^4 k_1$	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
—	72.90	—	—	—
8	37.05	367	166	34
9	25.20	186	141	47
6	21.25	123	123	53
10	17.20	92	111	58
10	14.60	71	104	66
11	12.75	54	90	66
21	10.45	41	82	72
37	8.10	30	75	82
70	6.00	19	62	100
163	4.05	11	49	102
193	3.00	7	45	130

Nach keiner der drei Formeln berechnen sich konstante Werte. Die Reaktionslösungen der Versuche 13 bis 15 zeigten bis gegen Ende der Reaktion den Geruch und die Farbe des freien Broms. Das in den Hypobromitlösungen sich einstellende Gleichgewicht



hat unter obigen Versuchsbedingungen eine weitgehende Verschiebung nach der Seite des Broms erfahren und die gemessenen Konzentrationen c entsprechen nicht mehr dem Hypobromit, sondern der Summe von Hypobromit plus Brom. Wurde mit Lösungen von NaHCO_3 unter Weglassung des Carbonatzusatzes gearbeitet, so zeigten die Reaktionsgemische alle

Eigenschaften einer Brombromnatriumlösung. Unter diesen Bedingungen wird also die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion



beziehungsweise



gemessen und die Konzentrationen c entsprechen den Mengen des freien Broms.

16. Versuch.



Δt	c	$10^4 k_1$	$10^6 k_2$	$10^8 k_3$
—	39.85	—	—	—
25	36.45	15.5	93.6	246
43	32.00	13.1	88.7	264
63	27.35	10.8	84.3	286
192	19.45	7.7	77.3	340

17. Versuch.



Δt	c	$10^4 k_1$	$10^6 k_2$	$10^8 k_3$
—	81.10	—	—	—
13	77.30	16.0	46.6	58.8
30	70.85	12.9	39.3	53.0
36	65.55	9.4	31.7	46.5
191	50.95	5.7	22.9	40.0

Diese und andere Versuche ergaben, daß die Übereinstimmung der k_3 -Werte noch am besten ist. Man könnte daraus schließen, daß die Bromatbildung aus Brom und Hydroxylion nach der dritten Ordnung verläuft. Die »Methode bei veränderlichem Volumen« spricht hingegen für eine niederere als dritte Ordnung. Es ist bemerkenswert, daß die Verhältnisse bei der analogen Jodreaktion ähnlich liegen.

Vor Jahren hat A. Schwicker¹ die Reaktion Jod+Alkali-lauge kinetisch geprüft und bei Gegenwart überschüssigen Alkalis — also bei der Jodatbildung aus Hypojodit — die zweite Ordnung, bei Gegenwart überschüssigen Jodes — das

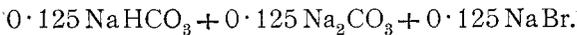
¹ Zeitschr. physik. Chemie, 16 (1895), 303.

ist bei der Jodatbildung aus Jod — die dritte Ordnung gefunden. Aus letzteren Versuchen berechnete jedoch A. A. Noyes¹ nach der Methode bei veränderlichem Volumen eine Reaktion erster Ordnung. Sowohl die Versuche 16 und 17 als auch die Versuche von Schwicker mit überschüssigem Jod haben den Umstand gemeinsam, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Konzentration der Hydroxylionen nicht als konstant angesehen werden kann. Ich verzichte deshalb auf eine Diskussion obiger Versuchsergebnisse und behalte mir vor, auf die Kinetik der Halogenatbildung aus Halogen und Hydroxylion bei gleichbleibender Alkalinität in einer folgenden Abhandlung zurückzukommen.

Die Elektrolytwirkung.

Die Übersicht auf p. 60 lehrt schließlich, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildung von der Menge der in dem Reaktionsgemisch gelösten Salze abhängig ist. In Versuch 10 und 12 hat das Produkt $[H^+][Br^-]$ den gleichen Wert, die Salzmenge ist aber in 12 nahezu doppelt so groß als in 10. Der Koeffizient k_2 hat in 12 gleichfalls einen doppelt so großen Wert als in 10. Elektrolyte (Salze) beschleunigen also die Hypobromitreaktion. Die gleiche Beobachtung konnten F. Foerster² und J. Melville³ bei der Hypochloritreaktion machen. Der beschleunigende Einfluß der Elektrolyte geht auch aus nachfolgenden Versuchen hervor.

18. Versuch.⁴



Δt	c	$10^5 k_2$
—	68·00	—
9	66·70	3·19
31	60·40	5·04
33	53·00	7·01
61	42·25	7·87
214	24·10	8·33
200	17·30	8·15

¹ Zeitschr. physik. Chemie, 18 (1895), 118.

² Journ. prakt. Chemie [n. F.], 63 (1901), 158 und 162.

³ John Melville, Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen (Leipzig 1901), p. 34.

⁴ Dieser und alle folgenden Versuche wurden bei 22·3° C. ausgeführt.

19. Versuch.

Wie 18 +0.5 NaBrO₃.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	72.10	—
13	67.90	6.6
17	60.20	11.1
31	48.35	13.1
52	35.70	14.1
201	17.70	14.2
265	10.80	13.6

20. Versuch.

Wie 18 +0.25 K₂SO₄.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	63.80	—
15	61.40	4.1
28	54.15	7.8
42	44.35	9.7
69	33.50	10.6
226	18.55	10.7
255	12.40	10.4

21. Versuch.

Wie 18 +0.5 KNO₃.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	63.90	—
15	61.35	4.3
30	53.50	8.0
40	44.15	9.9
68	33.25	10.9
229	18.05	11.1
253	12.00	11.0

22. Versuch.

Wie 18 +2 KCl.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	66.40	—
13	55.70	22.3
17	44.00	28.1
16	36.40	29.0
20	29.70	31.0
25	24.30	29.9
40	18.70	30.8
206	8.50	31.2

23. Versuch.

Wie 18 +0.4 Na₂SO₄.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	63.90	—
16	57.05	11.7
17	48.40	18.4
20	39.65	22.8
22	33.05	22.9
32	27.25	20.1
33	22.70	22.3
208	11.25	21.5

24. Versuch.

Wie 18 +0.8 Na₂SO₄.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	63.40	—
17	46.90	32.6
15	35.65	44.9
19	27.05	46.9
22	21.05	47.9
33	15.85	47.2
35	12.50	48.3
206	5.55	48.6

25. Versuch.

Wie 18 + 1Na₂SO₄.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	70·80	—
8	56·50	44·7
9	43·35	59·6
18	28·90	64·1
15	22·65	63·6
29	16·10	61·9
51	10·85	58·9
226	4·45	58·6

Die beschleunigende Wirkung scheint nach diesen Versuchen allen Elektrolyten zuzukommen. Ein Vergleich der Versuche 23, 24 und 25 ergibt, daß die Beschleunigung der Konzentration des Elektrolyten annähernd proportional ist. Eine Änderung der Reaktionsordnung in bezug auf Hypobromit wird durch die Elektrolytwirkung nicht herbeigeführt. Unbeantwortet bleibt noch die Frage, ob auch Nichtelektrolyte die Geschwindigkeit der Bromatbildung erhöhen.

Die spezifische Wirkung der Bromide.

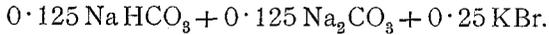
Nach den obigen Ergebnissen könnte man der Meinung sein, daß der beschleunigende Einfluß der Bromide auf ihre Elektrolytwirkung zurückzuführen sei. Die folgenden Versuche zeigen, daß den Bromionen eine spezifische Wirkung zukommt.

26. Versuch.

0·125 NaHCO₃ + 0·125 Na₂CO₃ + 0·25 KCl.

Δt	c	$10^5 k_2$
—	44·80	—
38	43·95	1·14
48	41·90	2·32
63	38·65	3·18
213	29·40	3·82
93	25·90	4·94
198	21·50	3·99

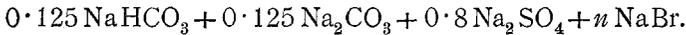
27. Versuch.



Δt	c	$10^5 k_2$
—	43·75	—
34	41·70	3·30
47	37·30	6·02
62	31·95	7·24
216	20·80	7·77
92	18·20	7·46
198	14·15	7·94

Es ergibt sich, daß unter gleichen Verhältnissen Kaliumbromid ungleich stärker beschleunigt als die äquivalente Menge Kaliumchlorid.

Versuchsreihe.



28. Versuch.

$$n = 0.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	69·50	—
13	67·10	4·0
26	59·90	6·9
28	52·30	8·7
50	41·45	10·0
50	34·05	10·5
215	19·05	10·7

29. Versuch.

$$n = 0 \cdot 125.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	66·05	—
12	57·80	18·0
26	44·30	20·3
27	35·00	22·2
50	25·35	21·7
51	19·95	20·9
215	10·45	21·2

30. Versuch.

$$n = 0 \cdot 25.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	63·60	—
17	49·40	26·6
18	39·10	29·6
25	30·40	29·3
57	20·20	29·1
215	9·05	28·4

Die drei Versuche beweisen, daß sich die beschleunigende Wirkung der Bromide selbst dann noch geltend macht, wenn

die Elektrolytwirkung zufolge der Gegenwart einer reichlichen Salzmenge derart erhöht ist, daß eine weitere Steigerung derselben durch den geringfügigen Bromidzusatz unwahrscheinlich erscheint. Bromionen beschleunigen also die Bromatbildung aus Hypobromiten. Die Wirkung der Bromide ist wahrscheinlich eine zweifache und zerfällt in die spezifische Wirkung der Bromionen und die allen Salzen zukommende Elektrolytwirkung.

Ein Vergleich der Versuche 29 und 30 lehrt schließlich, daß die Geschwindigkeit der Bromionkonzentration dann nicht mehr proportional ist, wenn die Elektrolytkonzentration sehr groß gewählt wird. Da die Elektrolyte die Ordnung der Reaktion in bezug auf Bromion ändern, ist ihre Wirkung keine »rein katalytische«. Dasselbe ergibt sich aus den folgenden zwei Versuchen, bei welchen die Elektrolytkonzentration als sehr groß und konstant angesehen werden kann.

Versuchsreihe.



31. Versuch.

$$n = 0 \cdot 125, \quad m = 0 \cdot 125.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	43·60	—
16	40·40	11·3
29	33·15	18·7
37	26·40	20·8
57	20·00	21·3
215	10·50	21·0

32. Versuch.

$$n = 0 \cdot 25, \quad m = 0.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	42·60	—
13	39·70	13·2
33	30·15	24·2
37	23·30	26·3
54	17·50	26·3
217	8·60	27·2

Die kinetische Gleichung.

Der zeitliche Verlauf der Hypobromitreaktion läßt sich durch nachstehende kinetische Gleichung mit großer Annäherung wiedergeben:

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}^+] \{ [\text{Br}'] + e[E] \} K [\text{HBrO}]^2. \quad (3)$$

K und e sind konstante Faktoren, $[E]$ ist die Elektrolyt-
konzentration. Aus Gleichung (3) folgt die Beziehung

$$k_2 = K[H^+]\{[Br'] + e[E]\}. \quad (4)$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Gleichung soll die
Methode von A. V. Vernon Harcourt und W. Esson¹ heran-
gezogen werden.

1. Einfluß der Elektrolyte. Als Elektrolyt wurde
Natriumnitrat gewählt. Bezeichnet man die Konzentration des
 $NaNO_3$ mit N , die der übrigen Elektrolyte in Summe mit n , so
wird

$$[E] = [n] + [N]$$

und

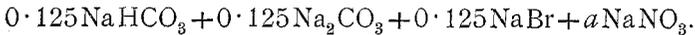
$$k_2 = K[H^+]\{[Br'] + e[n]\} + Ke[H^+][N]$$

oder

$$k_2 = A + B.$$

Lassen wir $[H^+]$, $[Br']$ und $[n]$ konstant, so ergibt sich, daß
 k_2 gleich sein muß einem konstanten Gliede A plus einem der
Natriumnitratkonzentration proportionalen Gliede B .

Versuchsreihe.



33. Versuch.

$$a = 1.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	67·05	—
23	57·90	10·2
20	49·05	15·6
34	38·00	17·4
41	29·90	17·4
49	23·75	17·7
171	14·00	17·1
235	8·85	17·7

34. Versuch.

$$a = 2.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	66·80	—
17	55·22	18·5
19	43·45	25·8
20	35·00	27·8
31	26·95	27·5
32	21·80	27·4
155	11·55	26·3
236	6·40	29·5

¹ Philos. Transact., 156 (1865), 193.

35. Versuch.

$$a = 3.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	65·45	—
13	53·05	27·5
10	44·75	35·0
16	35·10	38·4
29	25·35	37·8
42	18·30	36·2
60	13·15	35·7
200	6·70	36·6

36. Versuch.

$$a = 4.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	65·65	—
8	56·00	32·8
13	42·35	44·3
14	33·05	47·5
13	27·55	46·5
33	19·45	45·8
44	14·10	44·3
200	6·20	45·2

Setzen wir für A den Mittelwert von k_2 des Versuches 18 ein, so berechnen sich aus dem Versuch 33 für die k_2 -Werte der Versuche 34, 35 und 36 nachstehende Beträge:

	Versuch			
	33	34	35	36
$10^5 k_2$ gefunden im Mittel	16·2	26·1	35·3	43·8
$10^5 k_2$ berechnet	—	25·8	35·4	45·0

Die berechneten Werte stimmen also mit den gefundenen sehr gut überein.

2. Einfluß der Bromide. Bezeichnen wir die Konzentration der Bromionen mit $[Br']$, die des Bromids mit $[N]$ und die der übrigen Elektrolyte mit $[n]$, so wird

$$[E] = [N] + [n]$$

und

$$k_2 = K[H^+]\{[Br'] + e[N]\} + Ke[H^+][n]$$

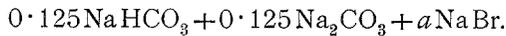
oder

$$k_2 = A + B.$$

Die Geschwindigkeit ist also nur dann der Bromidkonzentration proportional, wenn B Null ist, was für $[n] = 0$ der Fall wird. Da wir bei konstanter Azidität arbeiten wollen, kann $[n]$, die Konzentration des Carbonats und Bicarbonats, nicht Null gewählt werden. Annähernd wird die Proportionalität

zwischen Geschwindigkeit und Bromidkonzentration dann bestehen müssen, wenn die Konzentration des Bromids groß gegenüber der Konzentration der übrigen Elektrolyte gewählt wird.

Versuchsreihe.



37. Versuch.

$$a = 0 \cdot 25.$$

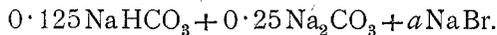
Δt	c	$10^5 k_2$
—	64·05	—
18	59·05	7·3
20	53·20	9·3
26	46·50	10·4
35	39·40	11·1
95	27·95	10·9
240	16·20	10·8

38. Versuch.

$$a = 0 \cdot 5.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	62·30	—
18	53·95	13·8
20	45·80	16·5
26	38·00	17·2
35	30·85	17·4
95	20·65	16·9
240	11·50	16·1

Versuchsreihe.



39. Versuch.

$$a = 0 \cdot 25.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	75·00	—
32	68·20	4·15
30	61·00	5·77
47	51·85	6·15
70	42·45	6·10
212	27·60	5·98
233	20·00	5·91

40. Versuch.

$$a = 0 \cdot 5.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	73·20	—
32	59·75	9·61
30	49·95	10·94
47	39·70	11·00
70	30·40	11·01
212	17·70	11·13
233	12·00	11·52

Ein Vergleich der k_2 -Werte der Versuche 39 und 40 zeigt, daß die Geschwindigkeit der Bromidkonzentration nahezu proportional ist. Eine bessere Übereinstimmung war nach dem Vorausgeschickten nicht zu erwarten. Etwas weniger gut geht die Proportionalität aus den Versuchen 37 und 38, bei welchen die Azidität eine größere ist als bei den beiden letzten Versuchen, hervor. Das weniger gute Resultat der Versuche 37

und 38 ist darauf zurückzuführen, daß es unter den gewählten Bedingungen zur Bildung merklicher Mengen freien Broms kommt (vgl. den dritten Abschnitt).

3. Der Einfluß der Azidität. Bezeichnen wir die Konzentration des Natriumcarbonats plus Natriumbicarbonats mit $[n]$, die der übrigen Elektrolyte mit $[N]$, so erhalten wir für k_2 den Ausdruck

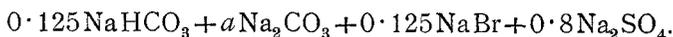
$$k_2 = K[H^+]\{[Br'] + e[N]\} + Ke[H^+][n]$$

oder

$$k_2 = A + B.$$

Die Geschwindigkeit ist also nur dann der Wasserstoffionenkonzentration proportional, wenn neben $[Br']$ auch $[N]$ und $[n]$ konstant bleibt. Nun läßt sich $[H^+]$ nicht variieren, ohne daß nicht auch $[n]$ eine Veränderung erfährt. Wählen wir aber $[N]$ durch Anwendung reichlicher Neutralsalzmengen sehr groß, so wird auch A sehr groß und es kann B gegenüber A vernachlässigt werden. Die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration ist demnach bei hoher Neutralsalzkonzentration nachzuweisen.

Versuchsreihe.



41. (29.) Versuch.

$$a = 0 \cdot 125.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	66·05	—
12	57·80	18·0
26	44·30	20·3
27	35·00	22·2
50	25·35	21·7
51	19·95	20·9
215	10·45	21·2

Mittelwert ... 20·7

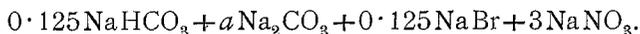
42. Versuch.

$$a = 0 \cdot 25.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	72·90	—
17	62·90	12·8
18	56·45	10·1
25	49·00	10·8
56	37·60	11·0
215	20·85	9·9

Mittelwert... 10·9

Versuchsreihe.



43. Versuch.

$$a = 0 \cdot 125.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	66·60	—
16	50·10	30·9
16	38·90	35·9
15	32·00	36·9
27	24·30	36·7
32	18·90	36·7
61	13·35	36·1
187	6·90	37·7

Mittelwert.... 35·8

44. Versuch.

$$a = 0 \cdot 25.$$

Δt	c	$10^5 k_2$
—	68·55	—
14	60·00	14·8
16	51·25	17·8
15	44·70	19·1
27	36·55	18·5
32	30·20	18·0
61	23·20	16·4
187	13·90	15·4

Mittelwert.... 17·1

Die beiden Versuchsreihen ergeben, daß die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Die Gleichungen (3) und (4) finden also eine hinreichende experimentelle Bestätigung.

Vergleicht man die Wirkung verschiedener Elektrolyte, so findet man, daß die Beschleunigung bei allen binären Elektrolyten ungefähr gleich ist, indem z. B. unter den Bedingungen des Versuches 18 ein Mol eines binären Salzes $10^5 k_2$ rund um 10 erhöht.¹ Die Wirkung eines Moles Sulfat ist nahezu doppelt so groß als die eines Moles eines binären Salzes.² Da $\frac{1}{2}$ Mol Natriumsulfat ebensoviel Ionenladungen in die Lösung entsendet als ein Mol eines binären Salzes — die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades fällt innerhalb der Grenzen der übrigen Versuchsfehler — gewinnt es den Anschein, als

¹ Vergl. die Versuche 18, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36 und 43.

² Eine abnorm hohe Wirkung äußerte das Natriumsulfat der Versuche 23, 24 und 25. Als bei den folgenden Versuchen ein Natriumsulfat anderer Provenienz verwendet wurde, erwies sich die Wirkung dieses Sulfats als normal (vergl. den Versuch 29). Wahrscheinlich hat das zunächst verwendete Natriumsulfat Verunreinigungen enthalten, welche die Hypobromitreaktion in unkontrollierbarer Weise katalytisch beeinflussten. Es ist allbekannt, daß zahlreiche Stoffe, namentlich Schwermetallsalze, die Reaktionen der Chlor- und Bromlaugen katalysieren.

würde für die Elektrolytwirkung die Zahl der in der Lösung vorhandenen Coulombs bestimmend sein. F. Foerster führt die Neutralsalzwirkung auf die Änderung des Lösungsmittels zurück, welche nach E. Abel¹ in erster Reihe eine Folge der durch die elektrischen Ladungen bedingten Elektrostriktion² des Mediums ist.

Die Diskussion der Gleichung (3) ergibt für die Hypobromitreaktion zwei Grenzfälle. Bei kleiner Elektrolyt- und großer Bromionenkonzentration verläuft der Vorgang nach

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}^+][\text{Br}^+]K[\text{HBrO}]^2. \quad (5)$$

In Lösungen, welche nur wenige Bromionen, aber reichliche Elektrolytmengen enthalten, geht der Vorgang der Bromatbildung nach der kinetischen Gleichung

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}^+][E]K'[\text{HBrO}]^2 \quad (6)$$

vor sich. Bei der Hypobromit- und Hypochloritreaktion ist der Einfluß der Elektrolyte sehr erheblich.³ Die Beschleunigung der Hypojoditreaktion durch Elektrolyte ist jedenfalls viel geringer, weshalb bei dieser Reaktion die Gleichung (5) innerhalb weiter Grenzen eine experimentelle Bestätigung findet. Dennoch sind Anzeichen vorhanden, daß die Elektrolyte auch die Jodatbildung begünstigen. Auf die Elektrolytwirkung ist es vermutlich zurückzuführen, wenn die bei kleiner Jodionkonzentration gefundenen k_2 -Werte größer sind als diejenigen, die sich aus dem bei großer Jodionkonzentration gefundenen K berechnen.⁴

¹ E. Abel, Theorie der Hypochlorite. Leipzig und Wien 1904, p. 36.

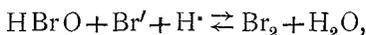
² Vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. (Stuttgart 1903), p. 382. — Über die »Neutralsalzwirkung« vergl. auch W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. (Stuttgart 1907), p. 547.

³ Herr Prof. F. Foerster (Dresden) machte mich gelegentlich darauf aufmerksam, daß die Beschleunigung, welche die genannten Reaktionen bei sehr hoher Alkalilaugekonzentration erfahren, möglicherweise auf Elektrolytwirkung zurückzuführen sei.

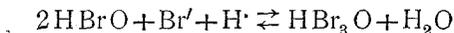
⁴ A. Skrabal, l. c., p. 355. Die Wirkung der Elektrolyte bei der Hypojoditreaktion wird der Gegenstand einer folgenden Untersuchung sein.

Mechanismus der Hypobromitreaktion.

Aus der Tatsache, daß die Hypobromitreaktion bei kleiner Elektrolytkonzentration nach der kinetischen Gleichung (5) verläuft, kann man schließen, daß der Mechanismus dieser Reaktion ähnlich dem Mechanismus der Hypojoditreaktion ist. Man muß dann in den Hypobromitlösungen ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht



beziehungsweise



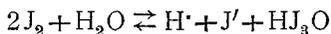
und als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion den Zerfall von Br_2 , beziehungsweise HBr_3O , in Bromid und Bromat annehmen.

Die Existenz der Verbindung HBr_3O , der »untertribromigen Säure«, ist zunächst aus kinetischen, dann auch aus Analogiegründen wahrscheinlich. Ähnlich wie die Hypojoditreaktion zeigt auch die Hypobromitreaktion eine deutliche Anfangsbeschleunigung. Letztere ist immer zu beobachten, gleichgültig, ob zur Bereitung der Reaktionsgemische Brom oder Bromlauge verwendet wurde.

Was die Deutung der Wirkungsweise der Elektrolyte anlangt, so können vorläufig nur Vermutungen ausgesprochen werden. Es sind Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß die Elektrolyte die in den Halogenlauge sich abwickelnden Vorgänge sowohl in bezug auf das Gleichgewicht als auch in bezug auf die Geschwindigkeit beeinflussen. Der Verfasser¹ hat vor einiger Zeit dargetan, daß das Versagen der Stärke-reaktion in verdünnten Jodlösungen auf den hydrolytischen Vorgang



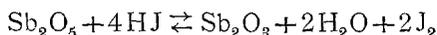
oder wahrscheinlicher



¹ A. Skrabal, Chemikerzeitung, 29 (1905), 550.

zurückzuführen ist. Nun hat namentlich C. Meineke¹ beobachtet, daß die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion nicht nur durch Jodide, sondern auch durch zahlreiche andere Salze merklich gesteigert werden kann. Die Neutralsalze wirken demnach ähnlich wie die Jodide auf eine Verschiebung obiger Gleichgewichte zugunsten der Jodbildung hin.

Den gleichen Einfluß üben Neutralsalze auch dann aus, wenn die unterjodige Säure obiger Reaktion durch andere aus Jodwasserstoff Jod ausscheidende Oxydationsmittel ersetzt wird. So haben vor kurzem A. Kolb und R. Formhals² gefunden, daß die Neutralsalze NaCl, KCl und NH₄Cl die Jodabscheidung nach



erhöhen, und zwar sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit als auch bezüglich des schließlichen Gleichgewichtes.

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der Hypohalogenitreaktionen ist es also notwendig, zunächst den Einfluß der Neutralsalze auf die Hydrolyse der Halogene zu untersuchen, was in einer der folgenden Abhandlungen geschehen soll.

Zusammenfassung.

Der Zerfall der Hypobromite in Bromid und Bromat wurde bei kleiner, aber konstanter Hydroxylionenkonzentration kinetisch untersucht. Das Resultat der Messungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Reaktion ist in bezug auf Hypobromit zweiter Ordnung.
2. Verminderung der Hydroxylionenkonzentration erhöht die Geschwindigkeit des Vorganges.
3. Elektrolyte beschleunigen die Reaktion.
4. Die beschleunigende Wirkung der Bromide ist größer als die der übrigen Elektrolyte.

¹ Chemikerzeitung, 18 (1894), 157.

² Zeitschr. anorg. Chemie, 58 (1908), 189.

5. Der ganze Vorgang wird durch folgende kinetische Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}\cdot] \{ [\text{Br}\cdot] + e[\text{E}] \} K [\text{HBrO}]^2;$$

$[\text{E}]$ ist die Elektrolytkonzentration, e und K sind konstante Faktoren.

6. Die Elektrolytwirkung ist sehr annähernd der Anzahl der Ionenladungen proportional, im übrigen aber von der Natur des Elektrolyten unabhängig.

Vorliegende Experimentalarbeit wurde im Herbst 1906 angefangen und im Herbst 1908 beendet. Dem Leiter unseres Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, sage ich für seine Unterstützung an dieser Stelle meinen Dank.
