

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.¹

IV.

Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypobromit- reaktion

von

Anton Skrabal.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

Inhalt: Die Berechnung des Faktors e . Die Prüfung des Zeitgesetzes A' . Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypobromitreaktion. Vergleich der Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion mit der der Hypojoditreaktion. Zusammenfassung.

Die Berechnung des Faktors e .

In der zweiten Abhandlung² dieser Serie wurde dargetan, daß der zeitliche Verlauf der Bildung von Bromat aus einer carbonat-bicarbonatalkalischen Hypobromitlösung durch folgende kinetische Gleichung mit großer Annäherung wiedergegeben werden kann:

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

Aus dem Versuchsmaterial dieser Abhandlung läßt sich auf dem in der vorhergehenden Arbeit eingeschlagenen Wege der numerische Wert des Faktors e berechnen. Aus zwei

¹ Vgl. die vorhergehende Arbeit.

² A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 30 (1909), 51.

Versuchen bei gleicher Wasserstoffion- und Bromionkonzentration und wechselnder Elektrolytkonzentration $[E]$ und $[E]'$ ergibt sich für die Konstanten zweiter Ordnung:

$$k_2 = [H^+]\{[Br'] + e[E]\} K'$$

$$k_2' = [H^+]\{[Br'] + e[E']\} K'$$

und durch Division der beiden Gleichungen der Faktor e :

$$e = \frac{(k_2' - k_2)[Br']}{k_2[E]' - k_2'[E]}$$

Leider gestaltet sich die numerische Berechnung des Wertes von e nach dieser Formel sehr ungenau. e stellt sich nämlich als Quotient zweier Differenzen dar. Sind nun $[E]$ und $[E]'$ beide sehr groß und nicht sehr viel voneinander verschieden, so werden auch k_2 und k_2' sehr groß und nahezu gleich und Zähler und Nenner unseres Bruches präsentieren sich als kleine Differenz je zweier großer Zahlen. Ist nun die Berechnung einer kleinen Zahl als Differenz zweier großer an und für sich schon sehr ungenau, so trifft letzteres in weit höherem Maße für den Quotienten zweier derartiger kleiner Zahlen zu. Eine weitere Fehlerquelle ist in der Wahl eines geeigneten Mittelwertes für k_2 und k_2' gelegen.¹ Tatsächlich berechnen sich für e ganz absurde Werte, wenn man bei der Auswahl der der Berechnung zugrunde zu legenden Zahlen nicht besonders vorsichtig ist.

Damit die Berechnung von e nur halbwegs zuverlässige Werte ergibt, muß $[E]$ gegenüber $[E]'$ und damit auch k_2 gegenüber k_2' sehr klein gewählt werden. Von den angestellten Versuchen genügen dieser Anforderung die Versuche 33, 34, 35 und 36, wenn man sie dem Versuche 18 gegenüberstellt. Der Berechnung werden sowohl die Maximalwerte als auch die Mittelwerte der beobachteten Konstanten zweiter Ordnung zugrunde gelegt werden. Auch der Wert von $[Br']$ ist bei den

¹ Alle diese Schwierigkeiten bestanden natürlich auch bei der Berechnung des e -Wertes in der vorausgehenden Arbeit. Da aber e bei der Hypojoditreaktion sehr klein ist, so fällt bei der Berechnung der Konstante K' die Ungenauigkeit des e -Wertes viel weniger ins Gewicht.

genannten Versuchen ein zusagender, denn sowohl bei sehr großem als auch sehr kleinem $[\text{Br}']$ würde sich unser Bruch der Form Null durch Null nähern.

Versuch der Abhand- lung II	$[\text{Br}']$	$[E]$	$[E]'$	$10^5 k_2$	$10^5 k_2'$	e	$10^5 k_2$	$10^5 k_2'$	e
				Maximalwert			Mittelwert		
18 und 33	0·125	0·5	1·5	8·33	17·7	0·32	6·6	16·2	0·67
18 und 34	0·125	0·5	2·5	8·33	29·5	0·45	6·6	26·1	0·70
18 und 35	0·125	0·5	3·5	8·33	38·4	0·38	6·6	35·3	0·66
18 und 36	0·125	0·5	4·5	8·33	47·5	0·36	6·6	43·8	0·60
						0·38			0·66

Als Mittelwert für e wollen wir annehmen $e = 0·5$. Elektrolyte beschleunigen also die Hypobromitreaktion 50mal mehr als die Hypojoditreaktion. Setzen wir einer alkalischen Hypobromitlösung einmal ein Mol Kalium- oder Natriumbromid, das andere Mal ein Mol eines anderen binären Elektrolyten zu, so wird $\{[\text{Br}'] + e[E]\}$ im ersten Falle den Wert $1 + 0·5 = 1·5$, im zweiten Falle den Wert $0·5$ annehmen. Man wird daher sagen können, daß die Bromide die Hypobromitreaktion nur dreimal mehr beschleunigen als äquivalente Mengen eines anderen Elektrolyten. In dem hohen numerischen Werte von e ist die Ursache gelegen, warum es praktisch nicht möglich ist, ein Reaktionsgemisch herzustellen, in welchem der Zerfall des Hypobromits dem Zeitgesetze A unterliegt.

Die Prüfung des Zeitgesetzes A' .

Aus den Zeitgesetzen A und A' ergeben sich für K , beziehungsweise K' folgende Ausdrücke:

$$K = \frac{k_2}{[\text{H}\cdot][\text{Br}']}$$

$$K' = \frac{k_2}{[\text{H}\cdot]\{[\text{Br}'] + 0·5[E]\}}$$

An den Versuchen 7 bis 12 der Abhandlung II läßt sich zeigen, daß die Übereinstimmung der K' -Werte (Zeitgesetz A') in der Tat eine bessere ist als die der K -Werte (Zeitgesetz A). Der Vorgang der Bromatbildung wird also durch das Zeitgesetz A' besser beschrieben als durch das Zeitgesetz A . In der folgenden Tabelle wurden für k_2 die (korrigierten) Maximalwerte eingesetzt.

Versuch der Abhandlung II	[H·]	[Br']	[H·][Br']	[E]	$10^5 k_2$	$a 10^5 K$	$a 10^5 K'$
7	a	0·25	0·25 a	1·75	32·2	129	29
8	a	0·5	0·50 a	2·00	55·6	111	37
9	2 a	0·25	0·50 a	1·25	42·9	86	25
10	4 a	0·25	a	1·00	62·5	63	21
11	4 a	0·5	2·0 a	1·25	79·2	40	18
12	4 a	0·25	a	1·75	140	140	31
	4	2	8	2	4·3	3·5	2

Während sich der Wert von K um das 3·5fache ändert, ändert sich der Wert von K' nur um das Doppelte. Die Konstanz von K' ist also eine bessere. Vergleicht man vorstehende Tabelle mit der Tabelle 2 der vorausgehenden Abhandlung, so fällt auf, daß der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes A' bei der Hypobromitreaktion ein viel enger umgrenzter ist als bei der Hypojoditreaktion. So erhöht sich K' bei der Hypojoditreaktion erst dann auf das Doppelte, wenn das Verhältnis $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ auf das 222fache des ursprünglichen Wertes ansteigt. Der gleiche Grad der Inkonzanz von K' ergibt sich bei der Hypobromitreaktion schon dann, wenn sich der Wert von $[\text{H}'] [\text{Br}']$ um das Achtfache ändert. Die geringe Übereinstimmung von K' bei der Hypobromitreaktion hat natürlich in dem großen numerischen Werte von e ihre nächste Ursache und ihre tieferen Gründe entweder in der Ungenauigkeit des ermittelten Wertes von e oder in der Inkonzanz von e . Setzt man für e einen anderen Wert als 0·5, etwa 0·4 oder 0·6 ein, so ändert sich zwar der Mittelwert von K' , die Übereinstimmung der

einzelnen K' -Werte untereinander wird aber dadurch keine bessere. Es folgt daraus mit Notwendigkeit, daß die Unstimmigkeit von K' mit der Inkonstanz von e zusammenhängt.

Über die Änderung, die der Wert von e mit wechselnden Versuchsbedingungen erfährt, läßt sich das Analoge aussagen wie bei der Hypojoditreaktion. Wie in der ersten Abhandlung¹ gezeigt wurde, nimmt die Geschwindigkeit der Bromatbildung bei gleichbleibender Bromionkonzentration mit wachsender Laugenkonzentration zunächst ab und bei sehr großer Alkalikonzentration wieder merklich zu. Es ist dies nur dann möglich, wenn der Wert von e des Zeitgesetzes A' bei sehr kleinen Werten des Produktes $[H\cdot][Br']$, beziehungsweise bei sehr großen Werten des Verhältnisses $[OH']:[Br']$ merklich größer als 1 ist.

Nach alledem hat die Zeitgleichung A' bloß den Charakter eines empirischen Gesetzes, das den wirklichen Sachverhalt in grober Annäherung wiedergibt, und es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Aufstellung eines derartigen empirischen Zeitgesetzes überhaupt welchen Wert besitzt. Der Wert ist derselbe, der allen empirischen Gesetzen so lange zukommt, als das exakte Naturgesetz noch nicht gefunden ist, und im gegebenen Falle ein zweifacher, ein praktischer und ein theoretischer.

Der praktische Wert des Zeitgesetzes A' ist darin gelegen, daß es gestattet, die Geschwindigkeit der Bromatbildung in Bromlaugen annäherungsweise vorauszuberechnen. In theoretischer Hinsicht ist das Zeitgesetz A' deshalb wertvoll, weil es uns ermöglicht, auf Geschwindigkeit, Zeitgesetz und Mechanismus der Bromatbildung in »elektrolytfreien Lösungen« zu schließen.

Das Zeitgesetz A' läßt zweierlei Extrapolationen als möglich erscheinen. Das eine Mal kann man $[E] = 0$ setzen und sodann den Wert von K des Zeitgesetzes A ermitteln, welches Zeitgesetz für den praktisch nicht realisierbaren Fall einer elektrolytfreien Lösung Gültigkeit besitzt. Der Übergang des Zeitgesetzes A' in das Zeitgesetz A besagt, daß der Mecha-

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319.

nismus der Hypobromitreaktion der gleiche ist wie der der Hypojoditreaktion, welche letzterer in der ersten Abhandlung dargelegt worden ist.

Die andere Extrapolation, die darin besteht, daß man $[Br'] = 0$ setzt, trägt dem empirischen Charakter des Zeitgesetzes A' keine Rechnung und ist strikte nicht zulässig. Um die Frage nach dem Zeitgesetz und dem Mechanismus der Halogenatbildung in halogenionfreien Hypohalogenitlaugen beantworten zu können, sind weitere, bei äußerst kleinen Halogenionkonzentrationen auszuführende Versuche unbedingt notwendig.

Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypobromitreaktion.

Zur genaueren Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Hypobromitreaktion wurden die beiden folgenden Versuche ausgeführt, bei denen die laufende Konzentration in den äquivalenten Kubikzentimetern einer genau $1/10$ normalen Jodlösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches angegeben erscheint.

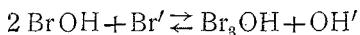
Reaktionsgemisch: $0.5\text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{ NaHCO}_3 + 0.5\text{ NaBr} + 0.02\text{ Br}_2$.

Versuch.			Versuch.		
Temperatur 14.6° C.			Temperatur 29.4° C.		
Δt	c	$10^5 k_2$	Δt	c	$10^5 k_2$
—	53.90	—	—	51.01	—
7	44.87	53.4	6	35.56	142
8	36.01	68.5	7	25.77	153
14	26.59	70.3	10	18.52	152
20	19.04	74.6	12	13.81	157
80	9.39	67.5	25	9.08	151
182	4.77	56.7	60	5.18	139

Aus den Maximalwerten berechnet sich der Temperaturkoeffizient (pro 10° C.) zu $\tau = 1.65$, aus den Integrationsmitteln: $\tau = 1.78$. Als Mittelwert wollen wir annehmen:

$$\tau = 1.7.$$

Der Temperaturkoeffizient ist also ein abnormal kleiner. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Temperaturkoeffizient derjenigen Reaktion, welche eigentlich gemessen wird — nach der über den Reaktionsmechanismus getroffenen Annahme ist dies die Reaktion $\text{Br}_3\text{OH} \rightarrow \text{BrO}_3^-$ —, ein normaler ist, daß aber das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht



mit der Temperaturerhöhung nach der Seite der Ausgangsprodukte verschoben wird, wodurch der Temperaturkoeffizient der Bruttoreaktion kleiner werden muß als der der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion.

Zur Berechnung der Konstante K' der Hypobromitreaktion in absoluten Einheiten als Mittelwert aus einer entsprechenden Anzahl von beobachteten K' -Werten schlagen wir folgenden Weg ein.

Aus vorstehenden Versuchen berechnet sich k_2 für die Temperatur 24.8°C . (Temperatur der Versuche der weiter oben gebrachten Tabelle) zu $10^5 k_2 = 123$. In den Einheiten der Tabelle (Minuten und Kubikzentimeter $1/20$ normaler Jodlösung pro 100 cm^3 Probe) wird $10^5 k_2 = 61.5$. Mit approximativ $1/20$ normaler Jodlösung wurde unter denselben Versuchsbedingungen gefunden $10^5 k_2 = 55.6$ (Versuch 8 der Tabelle; vgl. auch die Abhandlung II). Verändern wir den Mittelwert von K' der Tabelle ($a 10^5 K' = 27$) proportional — nachdem k_2 und K' einander proportioniert sind —, so berechnet sich nach $55.6 : 61.5 = 27 : x$ der Wert von K' zu $a 10^5 K' = 30$. Rechnen wir auf die Temperatur von 25°C . um, so wird der Mittelwert von K' der Tabelle (Konzentrationseinheit: Kubikzentimeter genau $1/20$ normaler Jodlösung pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch) für 25°C .

$$a 10^5 K' = 30.3.$$

Diese Art der Berechnung ist hinreichend genau, indem der mögliche Fehler weit innerhalb der Grenzen der aus der Inkonzanz von e sich ergebenden Fehler fällt.

Aus der für 25° geltenden Gleichgewichtskonstante¹

$$\frac{[\text{H}\cdot][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 04 \times 10^{-11}$$

ergibt sich für $[\text{CO}_3''] = [\text{HCO}_3'] = 0 \cdot 5$ (Bedingungen des Versuches 7 der Tabelle):

$$a = [\text{H}\cdot] = 6 \cdot 04 \times 10^{-11}.$$

Setzen wir den Wert von a in obige Gleichung ein, so berechnet sich:

$$K' = 5 \times 10^6.$$

Führen wir in die Formel von K' statt der Wasserstoffion- die Hydroxylionkonzentration ein, so ist die Gleichung

$$\frac{k_2}{[\text{H}\cdot\{[\text{Br}'] + 0 \cdot 5[\text{E}]\}} = K'_{\text{alt}}$$

mit der Gleichung der Hydrolysekonstante des Wassers²

$$[\text{H}\cdot][\text{OH}'] = 10^{-14}$$

zu multiplizieren, womit sich ergibt:

$$K'_{\text{neu}} = \frac{k_2[\text{OH}']}{[\text{Br}'] + 0 \cdot 5[\text{E}]} = K'_{\text{alt}} \times 10^{-14}$$

$$K' = 5 \times 10^{-8}.$$

Drücken wir die Konzentration $[\text{Br OH}]$ in absoluten Einheiten aus, so ist zu setzen

$$K'_{\text{neu}} = K'_{\text{alt}} \times 4 \times 10^3$$

$$K' = 2 \times 10^{-4}.$$

Für 25° C. gilt also die Zeitgleichung:

$$\frac{-d[\text{Br OH}]}{dt} = 2 \times 10^{-4} \frac{\{[\text{Br}'] + 0 \cdot 5[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} [\text{Br OH}]^2.$$

¹ H. N. Mc. Coy, Amer. Chem. Journ., 29 (1903), 437.

² S. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie, 11 (1893), 805.

Durch Einführung der logarithmischen Temperaturkonstante erhalten wir als Endergebnis das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2 \cdot 7 \times 10^{-11} \times 10^{0.02305 T} \frac{\{[\text{Br}'] + 0.5[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} [\text{Br OH}]^2.$$

Die Gleichung gilt für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen. Aus den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Gründen sind für $[\text{Br}']$ und $[\text{OH}']$ die Ionenkonzentrationen und für $[\text{E}]$ die Summe der Konzentrationen des dissoziierten Anteils der in der Lösung vorhandenen Elektrolyte einzusetzen.

Vergleich der Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion mit der der Hypojoditreaktion.

Nachdem nunmehr die Zeitgesetze und die absoluten Werte der Geschwindigkeiten der Hypojoditreaktion und der Hypobromitreaktion — für elektrolytreiche Lösungen annähernd, für elektrolytarmer Lösungen relativ genau — bekannt sind, ist es auch zulässig, die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen.

Aus der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Formel berechnet sich für die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion bei 25° C. der Ausdruck:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 87 \frac{\{[\text{J}'] + 0.01[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Für die gleiche Temperatur ist die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2 \times 10^{-4} \frac{\{[\text{Br}'] + 0.5[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} [\text{Br OH}]^2.$$

Bei 25° und in »elektrolytfreien Lösungen« verläuft also die Hypojoditreaktion 440000mal rascher als die Hypobromitreaktion. Da der Temperaturkoeffizient der letzteren Reaktion kleiner ist als der der Hypojoditreaktion, so wird diese Verhältniszahl bei höheren Temperaturen etwas größer, bei niedrigeren Temperaturen als 25° C. etwas kleiner aus-

fallen. Die Verschiedenheit des Wertes von e (0.01 , beziehungsweise 0.5) bringt es mit sich, daß sich in elektrolythaltigen Lösungen die Verhältniszahl etwas im Sinne eines relativ rascheren Verlaufes der Hypobromitreaktion ändert. Die Verhältniszahl 440000 stellt also eine obere Grenze dar. Eine wesentliche Änderung wird die Größenordnung der Verhältniszahl erst in Lösungen erfahren, welche in bezug auf Halogenion äußerst verdünnt und in bezug auf Elektrolyt sehr konzentriert sind. Es sind dies aber auch Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz A' kaum mehr Gültigkeit besitzt.

In der ersten Abhandlung wurde die Verhältniszahl der Geschwindigkeiten experimentell ermittelt und gefunden, daß die Hypojoditreaktion bei 54°C . 30000 mal — oder genauer — 35000 mal rascher verläuft als die Hypobromitreaktion. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische war ganz die gleiche und als Rechengröße wurde bloß der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion herangezogen. Auf Grund unserer beiden Zeitgleichungen sind wir nunmehr auch in der Lage, die auf experimentellem Wege gefundene Verhältniszahl rechnerisch zu ermitteln.

Aus unseren Formeln berechnen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für 54°C . zu 730 und 9.4×10^{-4} . Die Versuchsbedingungen der beiden Versuche waren:

$$\begin{aligned} [\text{OH}'] &= 0.2 \\ [\text{J}'] = [\text{Br}'] &= 0.0072 \\ [\text{E}] &= 0.2072. \end{aligned}$$

Führen wir diese Werte in die Zeitgleichungen ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{JOH}]}{dt} &= 34 [\text{JOH}]^2 \\ -\frac{d[\text{BrOH}]}{dt} &= 5.2 \times 10^{-4} [\text{BrOH}]^2 \end{aligned}$$

und als Verhältniszahl 66000 , während experimentell 35000 gefunden wurde. Erwägt man einerseits die Schwierigkeiten, die bei der experimentellen Ermittlung der Verhältniszahl zu überwinden sind, andererseits den bei der Berechnung aus der

Inkonstanz von e sich ergebenden Fehler, welcher im vorliegenden Falle schon stark ins Gewicht fällt, so muß die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Zahl als eine noch sehr gute bezeichnet werden.

Zusammenfassung.

Das in der zweiten Abhandlung aufgedeckte Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = \frac{\{[\text{Br}'] + e[E]\}}{[\text{OH}']} K' [\text{BrOH}]^2, \quad (A')$$

nach welchem die Bromatbildung in Hypobromitlaugen erfolgt, wurde näher geprüft und auf seinen Gültigkeitsbereich untersucht.

Der numerische Wert von e wurde zu 0·5 berechnet.

Die Prüfung der Zeitgleichung A' ergab, daß e nur in erster Annäherung als konstant angenommen werden kann und daß der Wert von e von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Bei sehr großen Werten des Verhältnisses $[\text{OH}'] : [\text{Br}']$ wird e größer als 1.

Der Temperaturkoeffizient der Hypobromitreaktion wurde zu 1·7 ermittelt.

Drückt man die Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeit in Minuten und die Temperatur in Graden absolut aus, so gilt für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen die Zeitgleichung

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2 \cdot 7 \times 10^{-11} \times 10^{0 \cdot 02305 T} \frac{\{[\text{Br}'] + 0 \cdot 5 [E]\}}{[\text{OH}']} [\text{BrOH}]^2.$$

Wegen der Inkonstanz und des hohen numerischen Wertes von e ist der Gültigkeitsbereich dieser Formel ein engerer als der der für die Reaktion der Hypojodite aufgestellten Zeitgleichung.

Bei 25° C. und in »elektrolytfreien Lösungen« würde die Hypojoditreaktion 440000mal rascher verlaufen als die Hypobromitreaktion. In elektrolythaltigen Lösungen wird diese Verhältniszahl etwas kleiner. Eine unter gleichen Versuchsbedingungen auf experimentellem Weg ermittelte Verhältniszahl

konnte in guter Übereinstimmung aus den Formeln berechnet werden.

Der experimentelle Teil dieser und der vorhergehenden Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien im Herbst 1910 ausgeführt. Dem Vorstand des genannten Laboratoriums, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, sage ich für seine Unterstützung und das der Arbeit zugewandte Interesse meinen verbindlichsten Dank.
