

# Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.<sup>1</sup>

IX.

## Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion

von

**Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Legate Czermak  
der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1914.)

**Inhalt:** Geschichtliches. Methode von Harcourt und Esson. Methode mit mehreren variablen Konzentrationen. Methode der konstanten Geschwindigkeit. Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Einfluß der Temperatur. Zusammenfassung.

### Geschichtliches.

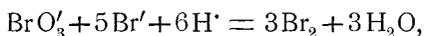
Vorliegende Untersuchung ist als Vorarbeit zur Kinetik der Reaktion  $\text{Brom} \rightarrow \text{Bromat}$  aufzufassen. Nachdem sich nämlich ergeben hat, daß zwischen der Statik des Jod-Jodatgleichgewichtes und der Kinetik der reziproken Reaktionen desselben formelmäßige Beziehungen bestehen, war ein solcher Zusammenhang bei dem analogen Brom-Bromatgleichgewicht

---

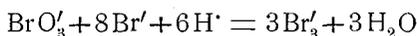
<sup>1</sup> Die Abhandlungsreihe erscheint als Fortsetzung der Untersuchungen »Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und Hypohalogenite« [vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157], nachdem sich im Gange der Untersuchungen der zuerst gewählte Haupttitel als zu eng umschrieben herausgestellt hat.

von vornherein nicht ausgeschlossen und eine genauere Untersuchung der Reaktion Bromat  $\rightarrow$  Brom erschien wünschenswert.

Die zu untersuchende, nach der Gleichung



beziehungsweise



verlaufende Reaktion wurde zuerst von W. Judson und J. Wallace Walker<sup>1</sup> mit Erfolg gemessen. Das von den beiden Forschern aufgedeckte Zeitgesetz hat die Form

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{d\vartheta} = k[\text{BrO}_3'][\text{Br}'][\text{H}']^2$$

und entspricht somit einer Reaktion vierter Ordnung. In geschichtlicher Hinsicht ist der Umstand bemerkenswert, daß diese Reaktion das erste Beispiel eines quadrimolekularen Vorganges war.

Von dem Zeitgesetz der analogen Jodsäure-Jodidreaktion<sup>2</sup> ist obiges Zeitgesetz durch den Potenzexponenten der Halogenidkonzentration unterschieden, indem das Jodion bei der Jodsäure-Jodidreaktion nach einer höheren als der ersten Potenz an der Zeitgleichung teilnimmt.

Schon im Hinblick hierauf erschien eine Kontrolle der vor verhältnismäßig langer Zeit vorgenommenen Messungen angezeigt. Hinzu kommt noch, daß das von Judson und Walker gewählte Meßverfahren sowohl in bezug auf die Analysenmethode als auch in bezug auf die benützte kinetische Methode ungenau und wenig verläßlich ist und daß zwecks Messung dieser Reaktion nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ein anderer Weg einzuschlagen wäre.

Nach den neueren, von W. Lash Miller und seiner Schule geschaffenen und geübten kinetischen Methoden wurde

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. Trans., 73 (1898), 410. Vgl. hierzu auch J. M. Bell, Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 61.

<sup>2</sup> Siehe S. Dushman, Journ. of phys. Chem., 8 (1904), 453.

zwar unsere Reaktion erst vor einiger Zeit von R. H. Clark<sup>1</sup> gemessen. Seine zu anderen Zwecken angestellten Untersuchungen kommen einer Überprüfung des Ergebnisses von Judson und Walker jedoch nur insofern gleich, als aus ihnen die zweite Potenz der Wasserstoffionkonzentration mit Sicherheit hervorgeht.

Wenn wir noch bemerken, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion unbekannt ist und daß noch andere, später zu erwähnende Umstände aufklärungsbedürftig sind, so erschien uns eine neuerliche Untersuchung der Reaktion nicht überflüssig zu sein.

### Methoden von Harcourt und Esson.

Als variable Konzentration wurde die des Bromats gewählt, während die Konzentrationen von Bromion und Wasserstoffion annähernd konstant gehalten wurden.

Unter diesen Bedingungen läßt sich der Reaktionsfortschritt entweder an der Abnahme des Bromats oder an der Zunahme des Broms messen. Im Hinblick auf die bei einigermaßen erheblichen Konzentrationen des letzteren, besonders bei höheren Temperaturen und geringen Bromidkonzentrationen, bedeutenden Dampftensionen und die damit zusammenhängende Bromverflüchtigung wurde der Messung des Bromats der Vorzug gegeben. Sie erfolgte nach derselben Methode, wie die Bestimmung von Jodat neben Jod in Mitteilung V: Eine Probe des Reaktionsgemisches wurde mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkalilauge versetzt, wobei das Brom unter Zwischenbildung von Hypobromit durch das Hydroperoxyd zu Bromid reduziert wird, das überschüssige  $H_2O_2$  wurde dann durch andauerndes Kochen vollkommen zerstört und in der verbleibenden Lösung das Bromat durch Zugabe von Jodkalium und Säure und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt. Dieses Fixier- und Analysenverfahren wurde wie in Mitteilung V auf seine Grundlagen und Voraussetzungen geprüft.

---

<sup>1</sup> Journ. of physical. Chem., 10 (1906), 679; vgl. auch 11 (1907), 353.

Die Jodometrie der Bromsäure erfolgte genau nach den Vorschriften von F. A. Gooch und J. C. Blake.<sup>1</sup> Während der zur Vollendung der Reaktion  $\text{HBrO}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{J}_2$  notwendigen Zeit (30 Minuten) findet auch der Luftsauerstoff Gelegenheit, auf Jodion jodausscheidend zu wirken. Der dadurch bedingte Fehler ist zu vernachlässigen, wenn die Bromatmenge sehr groß ist (gemessen mit 0·1n. Thiosulfat). Er ist aber zu beachten, wenn die Bromatkonzentration gering ist (gemessen mit 0·01n. Thiosulfat). In letzterem Falle betrug der Fehler nach ad hoc angestellten Versuchen oft bis zu  $1 \text{ cm}^3$ . Er wurde jeweilig in einer Blindprobe bestimmt und bei der Anführung der Messungsergebnisse berücksichtigt.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist wieder in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Die Temperatur dieser und der weiteren Versuche ist  $t = 25\cdot3$ . Die Einheit der laufenden Konzentration  $c$  ist  $1 \text{ cm}^3$  0·01n. Thiosulfat pro  $100 \text{ cm}^3$  Reaktionsgemisch. Zeiteinheit ist die Minute. Ferner bedeutet  $k_1$  die Konstante erster Ordnung:

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

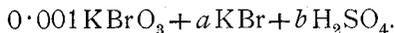
oder

$$k'_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \log \frac{c_1}{c_2} = 0\cdot4343 k_1$$

und  $k_n$  die Konstante  $n$ ter Ordnung:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right\}.$$

#### Versuchsreihe



#### 1. Versuch.

$$a = 0\cdot1, \quad b = 0\cdot1$$

$\vartheta$	$c$	$10^2 k'_1$
0	47·14	—
3	16·31	15·3

<sup>1</sup> Zeitschr. anorgan. Chem., 33 (1903), 96.

## 2. Versuch.

$$a = 0.1, \quad b = 0.05$$

$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1'$
0	56.26	—
4	40.42	3.58
12	20.65	3.64
27	6.17	3.50

## 3. Versuch.

$$a = 0.2, \quad b = 0.05$$

$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1'$
0	51.29	—
2	37.01	7.09
6	19.14	7.16
16	3.91	6.90

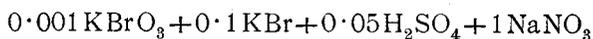
Schreibt man das Zeitgesetz unserer Reaktion in der Form:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{d\vartheta} = k[\text{BrO}_3']^x [\text{Br}']^y [\text{H}']^z,$$

so besagt die Konstanz von  $k_1'$  bei den Versuchen 2 und 3, daß  $x = 1$ . Die Gegenüberstellung der Koeffizienten dieser Versuche ergibt  $y = 1$  und die der Versuche 1 und 2  $z = 2$ . Unsere Versuchsreihe ist also eine vollkommene Bestätigung der Messungsergebnisse von W. Judson und J. W. Walker.

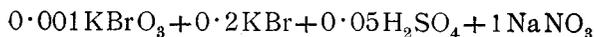
Über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Neutralsalze liegen noch keine Messungen vor. Die beiden folgenden Versuche gelten der Ausfüllung dieser Lücke.

## 4. Versuch.



$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1'$
0	54.16	—
3	41.60	3.82
9	25.60	3.51
24	7.58	3.52

## 5. Versuch.



$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1'$
—	52.17	—
2	36.63	7.67
6	18.86	7.21
15	4.97	6.44

Ein Vergleich der Konstanten mit den der korrespondierenden Versuche 2 und 3 läßt erkennen, daß die Geschwindigkeit durch einen Elektrolytzusatz nicht oder nur unwesentlich verändert wird.

Im Hinblick auf die bei den Reaktionen vom allgemeinen Typus  $XO'_3 + Y' + H'$  — mit  $X$  und  $Y$  sind zwei Halogene bezeichnet — gemachten Erfahrungen<sup>1</sup> erschien es auch notwendig, den Einfluß von Brom, das als Reaktionsprodukt auftritt, zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist bei den beiden folgenden Versuchen die gleiche, nur wurde in dem einen Falle Wasser, in dem anderen Bromwasser als Lösungsmittel verwendet.

### Versuchsreihe



6. Versuch.			7. Versuch.		
$n = 0$			$n = 0\cdot042$		
$\vartheta$	$c$	$10^3 k_1$	$\vartheta$	$c$	$10^3 k_1$
0	34·14	—	0	42·55	—
10	28·75	7·46	10	38·55	4·28
30	19·66	8·25	30	31·65	4·28
70	10·17	7·16	70	21·44	4·23

Zur Bestimmung von  $n$  wurde eine Probe der Lösung des Versuches 7 mit  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{KJ}$  versetzt und das ausgeschiedene, dem Brom äquivalente Jod mit Thiosulfat gemessen.

Ein Vergleich der Koeffizienten läßt erkennen, daß Brom verzögert. Eine Verzögerung war aber auf Grund des bekannten Tribromiongleichgewichtes vorauszusehen. Letzteres lautet für  $25^\circ$

$$\frac{[\text{Br}_2][\text{Br}']}{[\text{Br}'_3]} = 0\cdot06$$

<sup>1</sup> Vgl. S. Dushman, l. c.; R. H. Clark, l. c.; W. C. Bray, Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 92; J. Mac Crae, Journ. Chem. Soc. Proc., 19 (1903), 225; J. Sand, Zeitschr. physik. Chem., 50 (1905), 465.

oder in leichtverständlicher, einfacherer Schreibweise

$$bi = 0.06t.$$

Im Falle des Versuches 7 gelten ferner noch die Beziehungen

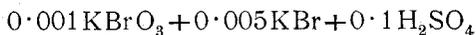
$$\begin{aligned} t+i &= 0.05, \\ t+b &= 0.042, \end{aligned}$$

aus welchen Gleichungen sich die Bromionkonzentration berechnet zu  $i = 0.0347$ . Durch den Bromzusatz muß also die Geschwindigkeit im Verhältnis  $0.05 : 0.0347$  abnehmen. Da der Grad der experimentell beobachteten Verzögerung ungefähr der gleiche ist, darf geschlossen werden, daß die reaktionshemmende Wirkung des Broms auf Wegführung von Bromion zufolge Bildung von Tribromion zurückzuführen ist.

#### Methode mit mehreren variablen Konzentrationen.

Nachdem wir uns von der Richtigkeit der Judson-Walker'schen Zeitgleichung im vorhergehenden überzeugt haben, soll letztere noch nach anderen Verfahren geprüft werden. Im Falle der Anwendung von mehr als einer variablen Konzentration — »Method of Guess and Try« nach W. Lash Miller<sup>1</sup> — empfiehlt es sich aus Gründen der Verlässlichkeit und Schärfe der Messungsergebnisse, die mit der Zeit veränderlichen Stoffe in äquivalenten Mengen zur Einwirkung zu bringen.

#### 8. Versuch.

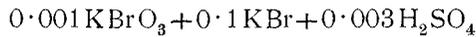


$\vartheta$	$c$	$10^3 k_1$	$10^4 k_2$	$10^5 k_3$
0	60.30	—	—	—
15	49.17	5.91	2.50	0.49
45	35.21	4.84	2.69	0.64
105	23.22	3.01	2.44	0.87
305	11.42	1.54	2.23	1.45
505	7.58	0.89	2.22	2.44

<sup>1</sup> Transactions of the Roy. Soc. of Canada, 1909.

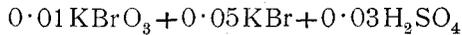
Bromat und Bromid sind in äquivalenten, mit der Zeit veränderlichen Mengen zugegen, während die Konzentration der Säure praktisch konstant ist. Die Koeffizienten der ersten Ordnung zeigen ein starkes Gefälle, die der dritten einen deutlichen Anstieg, während die der zweiten genügend konstant sind. Es ist daher  $x+y=2$ .

## 9. Versuch.



$\vartheta$	$c$	$10^6 k_2$	$10^7 k_3$	$10^8 k_4$
0	62·03	—	—	—
500	50·16	7·64	1·38	0·25
1500	39·89	5·13	1·16	0·26
2980	32·01	4·17	1·17	0·33
5880	24·65	3·21	1·15	0·42

Bromat und Säure sind in äquivalenten veränderlichen Konzentrationen zugegen. Die Bromidkonzentration ist so gut wie konstant. Die Werte von  $k_2$  fallen stark, die von  $k_4$  steigen merklich, während die Konstanz von  $k_3$  eine gute ist. Es ist daher  $x+z=3$ .

10. Versuch.<sup>1</sup>

$\vartheta$	$c$	$10^6 k_3$	$10^8 k_4$	$10^9 k_5$
0	56·34	—	—	—
15	47·18	4·48	8·74	1·71
45	39·50	3·19	7·45	1·74
105	32·60	2·50	7·02	1·97
165	29·10	1·92	6·75	2·03
315	24·68	1·57	5·87	2·21

Alle drei Stoffe nehmen in äquivalenten Mengen an der Reaktion teil. Die Koeffizienten  $k_3$  und  $k_4$  fallen, die  $k_5$ -Werte steigen an. Die Ordnung der Reaktion liegt also zwischen 4 und 5. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die im vorher-

<sup>1</sup> Bei diesem Versuch ist die laufende Konzentration in Kubikzentimetern 0·1 n. Thiosulfat pro 100  $\text{cm}^3$  Reaktionsgemisch angegeben.

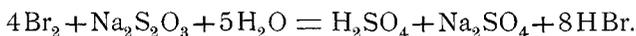
gehenden Abschnitt aufgezeigte Verzögerung der Reaktion durch das Reaktionsprodukt Brom bei diesem Versuche zufolge des hohen Anfangswertes von  $[\text{BrO}_3']$  sich ganz besonders bemerkbar machen muß. Zur Zeit des halben Reaktionsablaufes z. B. sinkt die Bromionkonzentration nicht auf 0·025, sondern — wie sich wieder aus dem Tribromiongleichgewicht berechnen läßt — auf 0·021 und im gleichen Maße müssen auch die  $k_4$ -Koeffizienten fallen. Bei den zehnmal kleineren Anfangswerten von  $[\text{BrO}_3']$  der übrigen Versuche kommt der hemmende Einfluß des im Laufe des Reaktionsfortschrittes sich bildenden Broms natürlich viel weniger zur Geltung, obgleich er auch dort sich bemerkbar macht. In Erwägung dieses Umstandes kann man die Konstanz des Koeffizienten  $k_4$  des Versuches 10 gelten lassen und erhält aus diesem Versuche  $x+y+z = 4$ .

Das Ergebnis der Versuche dieses Abschnittes ist das Gleichungssystem mit drei Unbekannten

$$\begin{aligned}x+y &= 2, \\x+z &= 3, \\x+y+z &= 4,\end{aligned}$$

woraus sich letztere in Übereinstimmung mit dem bisherigen Resultat berechnen.

Dem Versuchsplane nach entsprechen die Versuche 8 und 10 ungefähr den Versuchen von Judson und Walker. Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde von letzteren Forschern jedoch derart vorgenommen, daß das ausgeschiedene Brom mit Thiosulfat »rasch«<sup>1</sup> titriert wurde:



Um sich von dem primitiven Charakter dieses Verfahrens eine richtige Vorstellung zu machen, muß man sich noch das rasche Tempo einzelner der gemessenen Reaktionen, welches die Vornahme von Analysen in Abständen von einer Minute

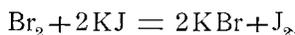
<sup>1</sup> Nach der heutigen Praxis würde man vor jeder Messung die Reaktion durch starke Verdünnung oder durch Basifizierung des Reaktionsgemisches zum Stillstand bringen.

erforderlich machte, vergegenwärtigen. Daß die beiden Forscher dessenungeachtet geeignete Resultate erhielten, gibt Zeugnis von ihrem experimentellen Geschick.

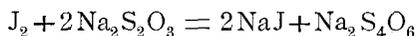
### Methode der konstanten Geschwindigkeit.

In Ausübung dieses Verfahrens, das die verläßlichsten Resultate zeitigt, haben wir uns im wesentlichen an den Versuchsplan von R. H. Clark<sup>1</sup> gehalten. Die Versuchsbedingungen wurden, dem Prinzip der Methode entsprechend, derart gewählt, daß die Menge des Reaktionsproduktes Brom gegenüber den Mengen der Ausgangsstoffe, also auch des Bromats, immer sehr klein blieb, so daß die Konzentrationen der Säure, des Bromids und des Bromats praktisch als konstant gelten konnten. Dann war es aber auch im Interesse der Genauigkeit erforderlich, den Reaktionsfortschritt an der Zunahme des Broms zu messen. Zur Reduzierung des durch Bromverdampfung bedingten Fehlers wurde — neben einer anderen noch zu erwähnenden Vorsichtsmaßregel — die Bromidkonzentration sehr groß gewählt und die Reaktion nur zu ihrem Beginn, wo die Menge des Reaktionsproduktes noch gering war, messend verfolgt.

Die Analyse erfolgte derart, daß durch Zugabe basifizierender Stoffe die Reaktion zum Stillstand gebracht, das gebildete Brom mit Jodkalium zum Umsatz



und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat



gemessen wurde. Als basifizierender Stoff diente eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , welche ihrer Menge nach derart bemessen wurde, daß durch sie die Azidität des Reaktionsgemisches auf  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  herabgedrückt werden mußte.

Zwecks genauer Zeitmessung bedienten wir uns der elektrischen Weckuhr von Richard Loebe,<sup>2</sup> welche auf

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Metallurgie, 7 (1910), 5, und Chem. Zeitung, 38 (1914), 529.

Minutensignale eingestellt war und vor Eintritt einer vollen Minute ein Achtungssignal abgab.

Das Reaktionsgemisch, von welchem 1 l hergestellt wurde, wurde zum Glockenschlag zusammengegossen. Die einzelnen Proben wurden dem Gemisch mit Hilfe einer rasch fließenden Pipette entnommen und die Ausflußöffnung derselben beim Achtungssignal in die Fixierlösung ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KJ}$ ) getaucht. Im Augenblick des Minutensignals wurde die Pipette gelüftet und ihr Inhalt unterhalb des Niveaus der Fixierlösung in letztere einfließen gelassen.

Wird die Anfangskonzentration des Bromats mit  $a$ , die des Bromids mit  $b$  und die des Wasserstoffions mit  $c$  bezeichnet, und ist  $x$  der Umsatz zur Zeit  $\vartheta$ , so lautet unsere Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(a-x)(b-x)(c-x)^2. \quad (1)$$

Für den Fall, daß  $a$ ,  $b$  und  $c$  sehr groß gegenüber  $x$  sind, so daß letzteres gegenüber den ersteren Größen vernachlässigt werden kann, ergibt sich die konstante Geschwindigkeit nach

$$R = \frac{x}{\vartheta} = kabc^2. \quad (2)$$

Letztere Bedingung ist aber bei unseren Versuchen nur in erster Annäherung erfüllt. Um auch für diesen Fall ein genaues Maß der Geschwindigkeit zu erhalten, kann man mehrere Wege gehen. Am naheliegendsten wäre es, die Gleichung (1) zu integrieren und zuzusehen, ob sich nach der integrierten Gleichung bei den verschiedenen Versuchen mit wechselnden Werten von  $a$ ,  $b$  und  $c$  das nämliche  $k$  berechnet. Die integrierte Gleichung lautet, wenn der Koeffizient  $n$ ter Ordnung der variablen Konzentration  $v$  mit  $k_n(v)$  bezeichnet wird:

$$k = Ak_{1(a-x)} + Bk_{1(b-x)} + C_1k_{1(c-x)} + Ck_{2(c-x)},$$

wobei

$$A = \frac{1}{(b-a)(c-a)^2},$$

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{1}{(a-b)(c-b)^2}, \\
 C_1 &= \frac{2c-a-b}{(a-c)^2(b-c)^2}, \\
 C &= \frac{1}{(a-c)(b-c)}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Ein anderer, etwas einfacherer Weg,<sup>1</sup> der von R. H. Clark schon betreten wurde und den auch wir im folgenden einschlagen wollen, besteht darin, daß man in Gleichung (2) an Stelle von  $x$  einen entsprechend korrigierten Wert  $x_0$  einführt und das  $x_0$  nach einer konvergenten Reihe entwickelt. Es ist dann

$$R_0 = \frac{x_0}{\vartheta} = \lim_{x=0} R = \lim_{x=0} k(a-x)(b-x)(c-x)^2 \quad (4)$$

die »konstante Geschwindigkeit«, mit welcher die Reaktion verlaufen würde, falls die Konzentrationen von Bromat, Bromid und Säure ihren Anfangswert beibehalten würden.

Zu diesem Zweck entwickeln wir die rechte Seite unserer Geschwindigkeitsgleichung

$$k\vartheta = \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)^2}$$

nach der bekannten Formel für das bestimmte Integral

$$\begin{aligned}
 \int_u^x f(x) dx &= (x-u)f(u) + \frac{1}{2!}(x-u)^2 f'(u) + \frac{1}{3!}(x-u)^3 f''(u) + \\
 &+ \dots + \frac{1}{n!}(x-u)^n f^{n-1}(u) + \dots
 \end{aligned}$$

und erhalten nach Einsetzung von 0 als untere Grenze, wodurch sich der Ausdruck ganz wesentlich vereinfacht:

$$\begin{aligned}
 k\vartheta &= \frac{x}{abc^2} + \frac{x^2}{2abc^2} \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{2}{c} \right) + \\
 &+ \frac{x^3}{3abc^2} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{ab} + \frac{3}{c^2} + \frac{2}{ac} + \frac{2}{bc} \right) + \dots
 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Siehe R. E. De Lury, Journ. of phys. chem. 7 (1903), 239 und 10 (1906), 423.

Multiplizieren wir diese Gleichung mit  $abc^2$ , so wird die linke Seite derselben  $k\vartheta abc^2$ . Das ist aber nichts anderes als  $x_0$ , denn nach Gleichung (4) ist

$$x_0 = \vartheta \lim_{x=0} k(a-x)(b-x)(c-x)^2 = abc^2 k\vartheta.$$

Es ergibt sich also für  $x_0$  die Reihe:<sup>1</sup>

$$x_0 = x + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{2}{c} \right) x^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{ab} + \frac{3}{c^2} + \frac{2}{ac} + \frac{2}{bc} \right) x^3 + \dots \quad (5)$$

Wie sich die weiteren Glieder der Reihe gestalten, das ergibt sich in sehr durchsichtiger Weise, wenn man die Reihenbildung an der in Partialbrüche zerlegten Funktion

$$k\vartheta = \int \left( \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} + \frac{C_1}{c-x} + \frac{C}{(c-x)^2} \right) dx$$

vornimmt. Es ist dann

$$x_0 = x + \frac{x^2}{2} \left( \frac{A b c^2}{a} + \frac{B a c^2}{b} + \frac{C_1 a b}{1} + \frac{2 C a b}{c} \right) + \frac{x^3}{3} \left( \frac{A b c^2}{a^2} + \frac{B a c^2}{b^2} + \frac{C_1 a b}{c} + \frac{3 C a b}{c^2} \right) + \dots + \frac{x^n}{n} \left( \frac{A b c^2}{a^{n-1}} + \frac{B a c^2}{b^{n-1}} + \frac{C_1 a b}{c^{n-2}} + \frac{n C a b}{c^{n-1}} \right) + \dots \quad (5^x)$$

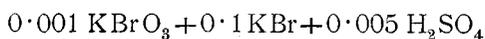
Bei den folgenden Messungen wurde die Reaktion nur soweit verfolgt, daß die Reihe mit dem dritten Gliede abgebrochen werden konnte. Je größer das  $x$  wird, um so mehr Glieder der Reihe müssen herangezogen werden. Dann hat aber auch bereits der Vorgang seinen Charakter als »Reaktion konstanter Geschwindigkeit« eingebüßt und es ist vorteil-

<sup>1</sup> In der Wiedergabe derselben bei Clark finden sich einige Druckfehler.

hafter, die Berechnung der Messungen nach Formel (3) vorzunehmen.

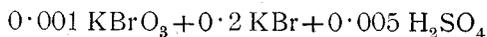
Um zu zeigen, daß das nach (4) und (5) berechnete  $R_0$  bessere Übereinstimmung zeigt als das nach (2) berechnete  $R$ , wurde bei folgenden Versuchen  $R$  und  $R_0$  angeführt. Die Temperatur dieser Versuche ist  $26 \cdot 0^\circ$ . Die laufende Bromkonzentration  $x$  ist in Kubikzentimetern  $0 \cdot 01$  n. Thiosulfat pro  $200 \text{ cm}^3$  Reaktionsgemisch angegeben. Zeiteinheit ist wieder die Minute.

## 11. Versuch.



$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
10	1·85	1·88	0·185	0·188
20	3·78	3·91	0·189	0·195
30	5·61	5·92	0·187	0·197
50	9·05	9·88	0·181	0·197

## 12. Versuch.



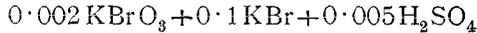
$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
10	3·41	3·52	0·341	0·352
17	5·64	5·95	0·332	0·350
25	8·22	8·89	0·329	0·355
36	11·39	12·71	0·317	0·353

## 13. Versuch.



$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
20	1·75	1·80	0·0875	0·0900
45	3·93	4·16	0·0873	0·0924
70	6·00	6·56	0·0857	0·0937
110	8·60	9·78	0·0782	0·0889

## 14. Versuch.



$t$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
7	3.03	3.10	0.433	0.443
15	5.88	6.14	0.392	0.410
25	9.48	10.18	0.379	0.407
33	12.15	13.32	0.368	0.404

Als Beispiel sei die Berechnung des Versuches 12 durchgeführt. Die Konzentrationen  $a$ ,  $b$  und  $c$  müssen in Äquivalenten angegeben werden. Das Äquivalent von Bromat sei 1 Mol und die Anfangskonzentration desselben im Hinblick auf die gewählte Einheit von  $x$  ist

$$a = 120.$$

Das Äquivalent von Bromid ist dann 5 Mole, wenn  $\text{Br}_2$  als Reaktionsprodukt entsteht, und 8 Mole, wenn  $\text{Br}_3^{\cdot}$  gebildet wird (vgl. die beiden Reaktionsgleichungen auf p. 212). Im gegebenen Falle wird sowohl  $\text{Br}_2$  als auch  $\text{Br}_3^{\cdot}$  gebildet, und zwar ist das Verhältnis beider konstant, weil  $[\text{Br}^{\cdot}]$  zufolge seiner Menge gegenüber dem gebildeten Brom praktisch konstant ist. Nach dem Tribromiongleichgewicht muß alsdann gelten:

$$\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_3^{\cdot}]} = \frac{0.06}{[\text{Br}^{\cdot}]} = \frac{0.06}{0.2} = 0.3 = \frac{0.23}{0.77} = \text{konstant},$$

wobei  $0.23 + 0.77 = 1$ . Das Bromidäquivalent ist alsdann

$$0.23 \times 5 + 0.77 \times 8 = 7.3$$

und die Anfangskonzentration von Bromid

$$b = \frac{0.2}{0.0073} \cdot 120 = 3290.$$

Das Äquivalent der Schwefelsäure ist  $6\text{H}^+$ , beziehungsweise 3 Mole, und daher wird

$$c = \frac{0.005}{0.003} \cdot 120 = 200.$$

Gleichung (5) lautet also:

$$x_0 = x + 0.00932 x^2 + 0.0000778 x^3$$

und für die beobachteten  $x$ -Werte berechnen sich folgende Glieder dieser Gleichung:

$x$ -Glieder.....	3.41	5.64	8.22	11.39
$x^2$ - » .....	0.108	0.296	0.630	1.21
$x^3$ - » .....	0.003	0.014	0.043	0.11
$x_0$ .....	3.52	5.95	8.89	12.71

Bei dem letzten  $x$ -Werte fällt das  $x^3$ -Glied bereits merklich ins Gewicht. Der Versuch, beziehungsweise die Berechnung desselben muß daher bei  $x = 11.39$  abgebrochen oder es müßten zur Auswertung von  $x_0$  noch das  $x^4$ -Glied, beziehungsweise auch Glieder höherer Ordnung herangezogen werden.

Aus den Mittelwerten von  $R_0$  ergeben sich für die Potenzexponenten der am Zeitgesetz teilhabenden Stoffe folgende Beträge:

$$2^x = \frac{0.416}{0.1942} \quad x = 1.10,$$

$$2^y = \frac{0.3525}{0.1942} \quad y = 0.86,$$

$$2^z = \frac{0.3525}{0.09125} \quad z = 1.95.$$

Setzt man  $z = 2$ , so ergibt sich aus Versuch 11 und aus dem später folgenden Versuch 15:

$$20^y = \frac{0.1942 \times 4^2}{0.134} \quad y = 1.05.$$

Innerhalb der Versuchsfehler und Rechenfehler<sup>1</sup> gilt also abermals  $x = 1$ ,  $y = 1$  und  $z = 2$ .

<sup>1</sup> Zuzufolge Nichtberücksichtigung der Dissoziationsgrade. Berücksichtigen wir die Dissoziation bei Bromid und Schwefelsäure (vgl. die Tabelle auf p. 227), so erhalten wir:

$$\frac{0.3525}{0.1942} = \left( \frac{0.124}{0.073} \right)^y \quad y = 1.12,$$

$$\frac{0.3525}{0.09125} = \left( \frac{0.009}{0.005} \right)^z \quad z = 2.30,$$

$$\frac{0.027^2 \times 0.1942}{0.009^2 \times 0.134} = \left( \frac{0.073}{0.005} \right)^y \quad y = 0.96.$$

## Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten.

In nachstehender Tabelle befinden sich die aus einzelnen Messungen der verschiedenen Autoren berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  des Zeitgesetzes

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = k[\text{BrO}_3'][\text{Br}'][\text{H}']^2$$

für Mole pro Liter als Konzentrationseinheit, die Minute als Zeiteinheit und für die Temperatur 25°. Da die einzelnen Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, mußte zur Reduktion auf 25° der im folgenden noch zu bestimmende Temperaturkoeffizient  $\tau = 2.0$  benützt werden.

Autor	Versuch Nr.	$n$	(BrO <sub>3</sub> ')	(Br')	(H')	( $k$ )	[Br']	[H']	$k$
Judson u. Walker	14	4	0.01	0.05	0.06	290	0.044	0.050	474
Skrabal u. Web.	10	4	0.01	0.05	0.06	103	0.041	0.037	330
	9	3	0.001	0.1	0.006	120	0.073	0.006	164
Judson u. Walker	11	2	0.002	0.01	0.6	63	0.010	0.218	476
Skrabal u. Web.	8	2	0.001	0.005	0.2	72	0.005	0.098	300
	2	1	0.001	0.1	0.1	80	0.073	0.056	349
	6	1	0.0005	0.05	0.06	95	0.041	0.037	305
Clark	5	0	0.00082	0.08	0.0038	156	0.061	0.0038	205
Skrabal u. Web.	11	0	0.001	0.1	0.01	151	0.073	0.009	255
	12	0	0.001	0.2	0.01	137	0.124	0.009	273
	13	0	0.001	0.2	0.005	142	0.124	0.005	229
	14	0	0.002	0.1	0.01	162	0.073	0.009	274
	15	0	0.001	0.005	0.04	130	0.005	0.027	285

Es bedeuten  $n$  die »Ordnungszahl« der jeweilig gemessenen Reaktion, die in runden Klammern angeführten »analytischen Konzentrationen« die Anfangskonzentrationen und

( $k$ ) der aus letzteren berechnete Geschwindigkeitskoeffizient. Bezüglich der Art der Herstellung des Reaktionsgemisches ist zu bemerken, daß Judson und Walker bei Versuch 14 die freien Säuren HBr und  $\text{HBrO}_3$  verwendet hatten. Alle anderen Versuche sind mit deren Kaliumsalzen und mit Schwefelsäure ausgeführt worden, nur Clark hat an Stelle der letzteren Salzsäure benutzt.

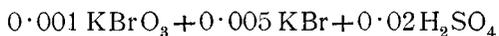
Die wenig gute Übereinstimmung von ( $k$ ) ist offenbar auf die Nichtberücksichtigung der Dissoziationsgrade zurückzuführen. Dafür spricht namentlich der Umstand, daß sich das ( $k$ ) im allgemeinen um so kleiner ergibt, je größer die Konzentration der Schwefelsäure ist. Zwecks Ermittlung der wirklichen Konzentrationen (in der Tabelle in eckigen Klammern) von Bromion und Wasserstoffion — das Bromat wurde entsprechend seiner kleinen Konzentration als vollständig dissoziiert angenommen — haben wir uns der von J. B. Goebel<sup>1</sup> aus Gefrierdaten berechneten Werte bedient. Die aus  $[\text{Br}']$  und  $[\text{H}']$  gewonnenen Koeffizienten befinden sich in der Tabelle unter  $k$  angeführt. Die Abweichungen von  $k$  liegen nach der entgegengesetzten Richtung wie die von ( $k$ ). Die starke Abhängigkeit des berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten von der Wahl von  $[\text{H}']$  ist natürlich durch die zweite Potenz dieser Konzentration im Zeitgesetze bedingt und erschwert dessen genauere Ermittlung. Legt man dem Ergebnis der Methode der konstanten Geschwindigkeit das größte Gewicht bei, so wird man als wahrscheinlichsten Wert der Größenordnung nach setzen können:

$$k = 200.$$

Wir haben noch versucht, festzustellen, ob die Geschwindigkeit unserer Reaktion durch Chlorion beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke wurden zwei Parallelversuche, der eine mit Schwefelsäure, der andere mit Salzsäure angestellt. Ist ein solcher Einfluß vorhanden, so muß er sich dann besonders geltend machen, wenn  $[\text{Cl}']$  groß gegenüber  $[\text{Br}']$  gewählt wird.

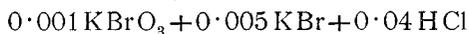
<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 71 (1906), 652.

## 15. Versuch.



$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
10	1·30	1·32	0·130	0·132
20	2·60	2·67	0·130	0·133
30	3·90	4·05	0·130	0·135
40	5·16	5·43	0·129	0·136

## 16. Versuch.



$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
10	5·05	5·31	0·505	0·531
20	9·98	11·04	0·499	0·552
30	14·35	16·62	0·478	0·554
40	18·04	21·74	0·451	0·544

Die Geschwindigkeiten beider Versuche sind zufolge der Verschiedenheit der Dissoziation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  nicht direkt miteinander vergleichbar. Nimmt man  $[\text{H}^+]$  in Versuch 15 zu  $0\cdot027$  und in Versuch 16 zu  $0\cdot037$  an, so würde sich aus Versuch 15 der Wert von  $R_0$  für die Bedingungen des Versuches 16 zu  $0\cdot252$  berechnen. Weil  $R_0$  bei Versuch 16 merklich größer gefunden wurde, so dürfte Chlorion beschleunigen.<sup>1</sup>

Dieser Sachverhalt würde an die von W. C. Bray<sup>2</sup> bei der Reaktion  $\text{ClO}'_3 + \text{J}' + \text{Cl}'$ , für welche er das Zeitgesetz

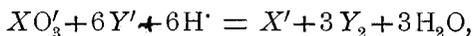
$$\frac{d[\text{J}_2]}{d\vartheta} = [\text{ClO}'_3][\text{H}^+]^2 \{k_a[\text{J}'] + k_b[\text{Cl}']\}$$

aufgedeckt hat, gemachten Beobachtungen erinnern. Ob ein analoges Zeitgesetz auch für die Reaktion  $\text{BrO}'_3 + \text{Br}' + \text{Cl}'$  gilt, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

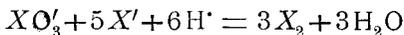
<sup>1</sup> Daß dessenungeachtet das aus den Clark'schen Messungen berechnete  $k$  nicht größer ausfällt als das aus den anderen Versuchen berechnete, ist durch die Kleinheit des Verhältnisses  $[\text{Cl}'] : [\text{Br}']$  bei Clark genügend erklärt.

<sup>2</sup> Journ. of physical Chem., 7 (1903), 92.

Nach allen bisherigen Messungen gibt es also eine Anzahl Reaktionen vom allgemeinen Typus<sup>1</sup>



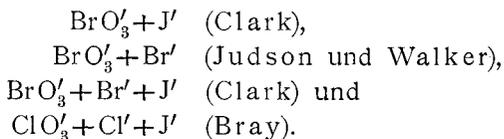
beziehungsweise



— wenn  $Y = X$  — welche dem Zeitgesetz unterliegen:

$$\frac{-d[XO'_3]}{dt} = k[XO'_3][Y'][H']^2. \quad (\times)$$

Hierher gehören die Reaktionen



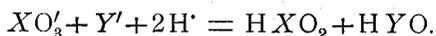
Eine Ausnahme bilden die Reaktionen  $JO'_3 + J'$  (Dushman) und  $ClO'_3 + Cl'$  (R. Luther und F. H. Mac Dougal).<sup>2</sup> Es scheint uns bemerkenswert, daß letztere Reaktionen einerseits dem raschesten, andererseits dem langsamsten Vorgänge gleichkommen. Dies spricht dafür, daß die Kinetik der Reaktionen  $XO'_3 + Y'$  unter das Reguliergesetz<sup>3</sup> fällt, d. h. daß das Zeitgesetz dieser Vorgänge und damit auch ihr Reaktionsmechanismus oder — was dasselbe besagt — die Art und die Folge der Zwischenprodukte durch die Geschwindigkeit bestimmt wird. Alsdann ist anzunehmen, daß unter bestimmten Geschwindigkeitsverhältnissen, welche experimentell nicht unbedingt zugänglich zu sein brauchen, auch die Reaktionen  $ClO'_3 + Cl'$  und  $JO'_3 + J'$  dem Zeitgesetz ( $\times$ ) unterliegen. Dafür scheint uns namentlich der Umstand, daß Dushman bei letzterer Reaktion für die Jodionkonzentration einen Exponenten gefunden hat, der merklich kleiner als zwei ist, einen Fingerzeig zu geben.

<sup>1</sup> Mit  $X$  und  $Y$  sollen zwei Halogene bezeichnet werden.

<sup>2</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 62 (1908), 199.

<sup>3</sup> Vgl. Mitteilung 5 dieser Abhandlungsfolge.

Das Zeitgesetz ( $\times$ ) macht — wie wiederholt geschlossen wurde<sup>1</sup> — folgenden primären Vorgang wahrscheinlich:



Fraglich ist es noch, ob dieser primäre Vorgang oder die letzterem folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus mehrfachen Gründen neigen wir zur zweiten Annahme.

### Einfluß der Temperatur.

Die nachstehenden Versuche sind Wiederholungen des Versuches 2 bei anderen Temperaturen.

17. Versuch.			18. Versuch.		
$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1$	$\vartheta$	$c$	$10^2 k_1$
	$t = 18 \cdot 0$			$t = 32 \cdot 6$	
0	57·88	—	0	56·68	—
15	26·54	2·26	2	43·58	5·70
35	10·56	2·01	5	29·08	5·85
			10	15·15	5·66

Aus den Mittelwerten von  $k_1$  der Versuche 2 ( $25 \cdot 3^\circ$ ) und 17 ( $18 \cdot 0^\circ$ ) ergibt sich  $\tau = 2 \cdot 0$ ; aus den Koeffizienten der Versuche 2 und 18 ( $32 \cdot 6^\circ$ ) berechnet sich  $\tau = 1 \cdot 9$ .

### 19. Versuch.

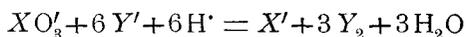
$\vartheta$	$x$	$x_0$	$R$	$R_0$
10	2·68	2·75	0·268	0·275
20	5·46	5·77	0·273	0·288
30	7·54	8·13	0·251	0·271
40	9·28	10·19	0·232	0·255

Endlich ist Versuch 19 eine Wiederholung des Versuches 15 ( $26 \cdot 0^\circ$ ) bei  $36 \cdot 2^\circ$ . Die Mittelwerte von  $R_0$  ergeben  $\tau = 2 \cdot 0$ . Als Durchschnittswert aller drei Bestimmungen wollen wir für den Temperaturkoeffizienten für  $10^\circ$  annehmen den runden Wert:

$$\tau = 2 \cdot 0.$$

<sup>1</sup> Siehe insbesondere W. C. Bray, Zeitschr. für anorgan. Chem., 48 (1906), 217.

Es bietet sich hier Gelegenheit, die von dem einen von uns in Mitteilung 8 dargelegten Beziehungen zwischen den Temperaturkoeffizienten einerseits und den Geschwindigkeiten und Wärmetönungen andererseits an der Hand der analogen Reaktionen vom allgemeinen Typus



zu prüfen.

Zu diesem Behufe seien die betreffenden Größen in einer Tabelle zusammengestellt.

	Reaktion	$Q$	$k$	$\tau$	Autor
1	$JO'_3 + J' \rightarrow J_2$	683	$10^{10}$	1·25	Skrabal <sup>1</sup>
2	$BrO'_3 + J' \rightarrow J_2$	1254	$10^4$	1·9	Clark <sup>2</sup>
3	$BrO'_3 + Br' \rightarrow Br_2$	537	$10^2$	2·0	Skrabal und Web.
4	$ClO'_3 + J' \rightarrow J_2$	1250	$10^{-3}$	2·6	Bray <sup>3</sup>
5	$ClO'_3 + Br' \rightarrow Br_2$	533	—	—	—
6	$ClO'_3 + Cl' \rightarrow Cl_2$	56	—	—	—

Was die Reaktionswärmen  $Q$  anlangt, so wurde der erste Wert der Mitteilung 7 dieser Abhandlungsfolge entnommen, die übrigen wurden aus den thermochemischen Daten von Jul. Thomsen<sup>4</sup> berechnet. Als Lösungswärme des Chlors wurde der nach A. A. Jakowkin<sup>5</sup> wahrscheinlichste Wert  $(Cl_2) = Cl_2 \text{ aq} + 71$  benutzt. Die Tönungen  $Q$  gelten für die Bildung von 3 Molen gelöstem Halogen. Würde man die einzelnen  $Q$ -Werte auf ungelöstes Halogen oder auf Trihalogenion beziehen, so würde dies an dem Charakter der  $Q$ -Reihe nichts ändern.

<sup>1</sup> Siehe Mitteilung 8.

<sup>2</sup> L. c. Der Wert von  $\tau$  in unserer Tabelle ist ein abgerundeter.

<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 54 (1906), 463.

<sup>4</sup> Thermochem. Untersuchungen, Bd. II (Leipzig 1882), p. 8 ff.

<sup>5</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 29 (1899), 655.

Unter  $k$  finden sich die Werte der betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten für  $25^\circ$ , und zwar ihrer Größenordnung nach angegeben. Im allgemeinen ist der Geschwindigkeitskoeffizient analoger Reaktionen nur dann ein Maß der Geschwindigkeit, wenn auch die betreffenden Zeitgesetze gleich, beziehungsweise analog sind; nur in diesem Falle sind die Reaktionen in bezug auf Geschwindigkeit streng vergleichbar. Nun wurde wiederholt erwähnt, daß in den betreffenden Zeitgleichungen das  $[Y']$  bei Reaktion (1) in der zweiten, bei den übrigen Reaktionen in der ersten Potenz auftritt. Daraus allein ergibt sich — ganz unabhängig von dem Wert des Koeffizienten — daß bei entsprechend großer Konzentration des Halogenanions die Reaktion (1) die raschere ist, während bei entsprechend kleinen Werten von  $[Y']$  die übrigen Reaktionen rascher verlaufen. Vergleichen wir etwa Reaktion (1) mit Reaktion (2), so läßt sich aus den Zeitgesetzen mit Leichtigkeit der ausgezeichnete Wert  $[Y'] = 10^4 : 10^{10} = 10^{-6}$  berechnen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß oberhalb desselben die Reaktion (1), unterhalb desselben die Reaktion (2) als die raschere zu gelten hat.

Dieser Wert ist außerordentlich klein und er wird noch minimier, wenn die Reaktion (1) mit den anderen Reaktionen in eine Parallele gestellt wird. Wir müssen nun erwägen, daß jedes Gesetz, auch wenn es viel allgemeinerer Natur ist als die hier in Betracht kommenden Zeitgleichungen, einen begrenzten Gültigkeitsbereich besitzt. Speziell in unserem Falle sind die Werte von  $[Y']$ , für welche die Gültigkeit unserer Zeitgesetze erwiesen worden ist, sehr viel größer und wir können im vorhinein unmöglich behaupten, daß unsere Zeitgleichungen auch bei Konzentrationen  $[Y'] \approx 10^{-6}$  gelten. Im Hinblick auf diesen begrenzten Gültigkeitsbereich unserer Zeitgleichungen können wir aber — unbeschadet der Verschiedenheit derselben — einen Vergleich anstellen und »innerhalb dieses Bereiches« in den  $k$ -Werten ein ungefähres Maß der Geschwindigkeiten erblicken. Bei den Reaktionen 2 bis 4 ist hingegen dieses Maß in Anbetracht der Gleichheit der Zeitgesetze ein streng gültiges.

Wie in Mitteilung 8 gezeigt wurde, ist der Temperaturkoeffizient einer Reaktion im allgemeinen um so größer, je geringer die Geschwindigkeit und je weniger exotherm die betreffende Reaktion ist.

In der Tat ergibt sich aus unserer Tabelle nicht nur eine deutliche Antibiasie zwischen Geschwindigkeit einerseits und Temperaturkoeffizient andererseits, sondern es geht aus ihr auch hervor, daß große Sprünge in der Geschwindigkeit große Veränderungen des Temperaturkoeffizienten bedingen, während eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit ebenfalls nur ein geringes Ansteigen des Koeffizienten mit sich führt.

Wenn auch die Beeinflussung des Koeffizienten durch die Wärmetönung diskutiert werden soll, so ist zu erwägen, daß sich letztere und die durch die Geschwindigkeit bedingte Beeinflussung übereinanderlagern, sich also entweder unterstützen oder mehr oder weniger kompensieren können.

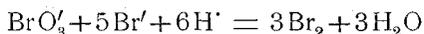
Die Temperaturkoeffizienten der Reaktionen (5) und (6) sind noch nicht gemessen. Aus dem Gange der  $Q$ -Werte und den mutmaßlichen Werten von  $k$  lassen sich jedoch bezüglich ihrer Größen Schlüsse ziehen. Weil  $Q_4 > Q_5 > Q_6$  und weil ferner nach den beiläufigen qualitativen Erfahrungen und aus Gründen der Stetigkeit die Relation  $k_4 > k_5 > k_6$  zu erwarten ist,<sup>1</sup> läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Beziehung

$$\tau_4 < \tau_5 < \tau_6$$

voraussagen. Dieser Versuch einer Voraussage soll demnächst experimentell überprüft werden.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Reaktion



nach verschiedenen Methoden untersucht und zum Teil in Bestätigung, zum Teil in Ergänzung älterer Arbeiten gefunden:

<sup>1</sup> Aus dem Ergebnis der Messungen von Sand, Bray, Luther und Mac Dougall und dem mutmaßlichen Temperaturkoeffizienten  $\tau_6 \approx 2.6$  berechnet sich in der Tat für  $k_6$  der Größenordnung nach übereinstimmend  $k_6 \approx 10^{-4}$ .

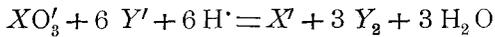
1. daß die Geschwindigkeit den ersten Potenzen der Konzentrationen von Bromat und Bromid und der zweiten Potenz der Wasserstoffionkonzentration proportional ist;

2. daß der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten für 25° von der Größenordnung 200 ist;

3. daß der Temperaturkoeffizient 2·0 ist;

4. daß Chlorion beschleunigend wirkt.

Die in Mitteilung 8 aufgezeigten, die Temperaturkoeffizienten betreffenden Regeln wurden an der Hand der Halogenreaktionen vom allgemeinen Typus



geprüft.

---