

Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.¹

X.

Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom

von

Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch.

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

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

Inhalt: Vorversuche. Die rasche Reaktion. Die langsame Reaktion. Einfluß der Temperatur. Zusammenfassung.

Vorversuche.

Unter der Voraussetzung, daß die Bildung von Bromat aus Tribromion analog der Bildung von Jodat aus Trijodion² verläuft, war das Zeitgesetz zu erwarten:

$$-\frac{d[\text{Br}'_3]}{dt} = k \frac{[\text{OH}']^x}{[\text{Br}']^y} [\text{Br}'_3]^z, \quad (\times)$$

worin x , y und z positiv sind. Eine Komplikation war insofern vorauszusehen, als nach der Lage des Tribromiongleichgewichtes, wenn die Konzentration des Bromions nicht sehr groß, beziehungsweise nicht sehr klein ist, immer zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen:



¹ Vgl. die vorhergehende Arbeit.

² A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 32 (1911), 815; 33 (1912), 99, und 35 (1914), 1157.

Die gleichzeitige Bildung von Bromat aus Brom nach Gleichung (2) muß eine Erniedrigung des Wertes von y in Zeitgesetz (x) nach sich führen.¹

Die Konzentrationsverhältnisse wurden wieder derart gewählt, daß das Brom-Hypobromitgleichgewicht nach der Bromseite, das Brom-Bromatgleichgewicht nach der Bromatseite verschoben erschien, so daß die Bromatbildung einerseits nach einer praktisch vollständigen Reaktion, andererseits nur aus Brom und nicht auch aus unterbromiger Säure verlief.

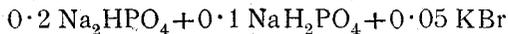
Zur Prüfung der Zeitgleichung (x) wurde die kinetische Methode von Harcourt und Esson herangezogen. Als variable Konzentration fungierte die

$$\text{Bromkonzentration} = [\text{Br}'_3] + [\text{Br}_2].$$

Die Alkalinität sowie die Bromionkonzentration wurden durch Anwendung der Puffergemische $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ beziehungsweise durch einen Bromidüberschuß konstant oder wenigstens annähernd konstant gehalten.

Die laufende Konzentration c ist bei folgenden Versuchen in Kubikzentimetern 0·1 n. Lösung pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch angegeben. Ihre Bestimmung erfolgte auf jodometrischem Wege nach der Methode von Penot-Mohr. Die Temperatur betrug 25·0°. Zeiteinheit ist die Minute. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angeführt. Brom wurde in Form von Bromwasser zugesetzt, und zwar wurden 100 cm^3 Bromwasser auf 1 l Reaktionsgemisch genommen.

1. Versuch.



t	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	32·07	—	—
50	26·22	14	4·8
110	22·32	11	4·6
170	19·87	9	4·4
270	17·21	8	4·3

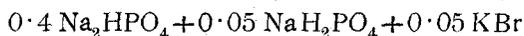
¹ Vgl. Mitteilung VIII, Abschnitt 2.

2. Versuch.



ϑ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	26.81	—	—
15	22.02	54	22
35	18.24	47	23
55	15.81	42	25
95	12.95	35	24

3. Versuch.



ϑ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	26.03	—	—
30	16.10	79	40
50	13.09	72	50
70	11.20	64	54
110	8.96	56	56

4. Versuch.



ϑ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	32.85	—	—
110	29.13	3.5	1.1
170	27.71	3.0	1.0
270	25.76	2.8	1.1
1120	18.83	1.7	0.8

Zunächst zeigen diese Versuche, daß in der Tat Hydroxylion beschleunigend und Bromion verzögernd auf die Geschwindigkeit der Bromatbildung wirkt. Berechnen wir den Wert von x aus den Maximalwerten von k_3 , welcher Koeffizient im allgemeinen bessere Konstanz zeigt, so ergibt Versuch 1 und 2:

$$x = 2.4,$$

und Versuch 2 und 3:

$$x = 1.2.$$

Die Geschwindigkeit des Versuches 3 ist ungefähr 10mal so groß als die des Versuches 1. Hieraus folgt — in Analogie mit der Reaktion $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$ — daß der Wert von x mit abnehmender Geschwindigkeit ansteigt.

Der Exponent y berechnet sich aus den Maximalwerten von k_3 der Versuche 1 und 4 zu

$$y = 2.1.$$

Was endlich die Ordnung der Reaktion in bezug auf Brom anlangt, so geht aus dem Gefälle von k_2 und dem Anstieg von k_3 hervor, daß z zwischen 2 und 3 liegen muß. Bei einigen Versuchen — es sind dies die langsamen Reaktionen — zeigt sich aber auch ein Gefälle bei den Koeffizienten dritter Ordnung, woraus man schließen könnte, daß z auch größer als 3 werden kann. Es läßt sich jedoch rechnerisch sehr leicht zeigen, daß das Fallen der k_3 -Werte auch in der ungenügenden Konstanz von $[\text{OH}']$ und $[\text{Br}']$ seine Ursache haben kann. Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich, daß mit 3 Br_2 gleichzeitig 6 Na_2HPO_4 verschwinden und 5 NaBr und 6 NaH_2PO_4 entstehen. Nimmt man die Anfangskonzentration von Brom im Mittel zu 0.015 — entsprechend $c = 30$ — an, so ist z. B. bei Versuch 1

die Konzentration von	NaBr	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
zu Beginn der Reaktion	0.05	0.2	0.1
und zur Zeit des halben Umsatzes	0.063	0.185	0.115

Wählt man $x = 2.4$ und $y = 2.1$, so ist dann der Proportionalitätsfaktor des Koeffizienten zu Beginn der Reaktion

$$\frac{1}{0.05^{2.1}} \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^{2.4} = 2850$$

und zur Zeit des halben Umsatzes ($c = 15$)

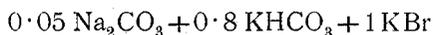
$$\frac{1}{0.063^{2.1}} \left(\frac{0.185}{0.115} \right)^{2.4} = 1040$$

und in dem nämlichen Verhältnis muß der Koeffizient fallen. Weil tatsächlich k_3 weniger rasch abnimmt, so liegt unsere

Reaktion im allgemeinen näher der zweiten Ordnung, als es nach den Gängen der Koeffizienten der einzelnen Versuche den Anschein hat. Bezüglich des Wertes von z ergeben also unsere Messungen

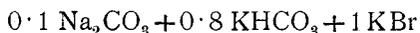
$$2 < z < 3.$$

5. Versuch.



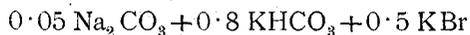
θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	36.55	—	—
30	31.73	14	4.1
110	24.74	11	4.0
260	19.21	8	3.6

6. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	27.74	—	—
15	21.61	68	28
30	18.32	55	28
75	13.33	45	29

7. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	22.97	—	—
30	14.46	85	48
70	10.97	55	44
150	7.92	44	48

Aus den Maximalwerten von k_3 berechnet sich $x = 2.8$ und $y = 3.5$. Die Alkalinität der Lösungen dieser Versuchsreihe ist ungefähr 100mal so groß als die der Reaktionsgemische der vorhergehenden, die Bromidkonzentration ist hingegen nur 10mal so groß. Weil die Geschwindigkeit der Größenordnung nach in beiden Versuchsreihen die gleiche ist, so ist hieraus zu schließen, daß Bromion nach einer höheren

Konzentrationspotenz verzögert als Hydroxylion beschleunigt. Wir können also unser bisheriges Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen:

$$x = 1.2 \text{ bis } 2.8,$$

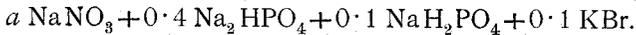
$$y = 2.1 \text{ bis } 3.5,$$

$$y > x,$$

$$z = 2 \text{ bis } 3.$$

Die nächsten Messungen sollen schließlich die Elektrolytwirkung dartun.

Versuchsreihe



8. Versuch.			9. Versuch.			10. Versuch.		
$a = 0$			$a = 0.5$			$a = 1$		
ϑ	c	$10^6 k_3$	ϑ	c	$10^6 k_3$	ϑ	c	$10^6 k_3$
0	19.75	—	0	31.35	—	0	31.65	—
60	15.34	14	30	27.62	4.9	50	27.52	3.2
120	12.89	15	90	23.13	4.7	130	23.61	3.0
180	11.34	15	150	20.42	4.4	330	18.91	2.5

Elektrolyte verzögern also die Bromatbildungsgeschwindigkeit und erhöhen, indem sie dem Koeffizienten k_3 ein deutliches Gefälle erteilen, den Potenzexponenten z . Sie führen demnach durch Verlangsamung der Reaktion das für langsame Reaktionen gültige Zeitgesetz herbei.

Die rasche Reaktion.

Nach allen diesen Erfahrungen besteht zwischen den Reaktionen Brom \rightarrow Bromat und Jod \rightarrow Jodat in kinetischer Hinsicht weitgehende Analogie. Wir hätten alsdann bei Verfolgung unserer Reaktion nach der Seite größerer Geschwindigkeitswerte das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{Br}'_3]}{d\vartheta} = K_b \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']^3} [\text{Br}'_3]^2,$$

beziehungsweise

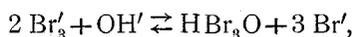
$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = K'_b \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']} [\text{Br}_2]^2$$

und die Relation

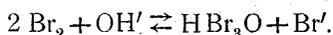
$$\frac{K_b}{K'_b} = k_0^2,$$

worin k_0 die Konstante des Tribromiongleichgewichtes ist, zu erwarten.

Das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht wäre hiernach



beziehungsweise



Zwecks experimenteller Verifizierung dieser Zeitgesetze wäre es erforderlich, die Geschwindigkeit unserer Reaktion durch Vergrößerung von $[\text{OH}']$ und Verminderung von $[\text{Br}']$ noch weiter zu erhöhen. Letzteres ist aber nicht mehr zugänglich, denn bei unseren raschesten Reaktionen ist bereits ein hoher Prozentsatz des bleichenden Broms in Form von unterbromiger Säure vorhanden, wovon man sich sowohl durch Berechnung des Verhältnisses $[\text{Br}_2]:[\text{BrOH}]$, beziehungsweise $[\text{Br}'_3]:[\text{BrOH}]$ aus den bekannten Gleichgewichtsdaten als auch durch Anstellung der der Jodkaliumprobe¹ analogen »Bromkaliumprobe«, die bei unseren rascheren Reaktionen deutlich positiv ausfiel, überzeugen kann.² Es verläuft demnach bei unseren raschen Vorgängen neben den Reaktionen $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ auch die Reaktion $\text{HBrO} \rightarrow \text{BrO}'_3$.

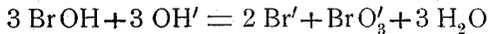
Wir können uns aber von der Angemessenheit unserer Annahme durch eine Stichprobe überzeugen. Letztere besteht darin, daß wir aus unseren raschesten Reaktionen den Koeffizienten K_b , beziehungsweise K'_b annähernd ermitteln und zusehen, ob sich aus letzterem und dem Koeffizienten K_a des Zeitgesetzes

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{d\vartheta} = K_a \frac{[\text{Br}']}{[\text{OH}']} [\text{BrOH}]^2$$

¹ Vgl. Mitteilung V.

² Der Ausfall der Bromkaliumprobe ist im allgemeinen maßgebender als die Berechnung, deren Ergebnis von der Genauigkeit der Hilfsgrößen sehr abhängig ist.

der Reaktion



für die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[\text{Br}'_3][\text{OH}']}{[\text{BrOH}][\text{Br}']^2} = k$$

ein passabler Wert ergibt.

Wenn unsere über die Reaktionsordnung und den Reaktionsmechanismus gemachten Annahmen zutreffend sind, so muß, wie in Mitteilung V gezeigt wurde, zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten K_a und K_b und der Gleichgewichtskonstante k die Beziehung bestehen

$$k = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}$$

Zur Berechnung von K_b ziehen wir den Versuch 6 heran, einerseits weil seine Reaktion eine sehr rasche ist, andererseits weil seine Bromidkonzentration derart groß ist, daß das Brom praktisch nur als Tribromion (über 90%, wenn die Konstante des Tribromiongleichgewichtes zu 6×10^{-2} angenommen wird) zugegen ist. Der höchste beobachtete Wert von k_2 ist 68×10^{-5} oder, auf Mole pro Liter umgerechnet,

$$k_2 = 2 \times 10^3 \times 68 \times 10^{-5} = 1.36.$$

Die Hydroxylionkonzentration ergibt sich, wenn die Dissoziationskonstante der Kohlensäure nach der zweiten Stufe zu 6.0×10^{-11} angenommen wird, zu $[\text{OH}'] = 2.1 \times 10^{-5}$. Hieraus berechnet sich

$$K_b = \frac{k_2 [\text{Br}']^3}{[\text{OH}']} = 6.5 \times 10^4.$$

Führen wir dieses K_b und den Wert von K_a aus Mitteilung IV in die Gleichung für k ein, so erhalten wir:

$$k = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-4}}{6.5 \times 10^4}} = 5.5 \times 10^{-5}.$$

Ein nur unwesentlich verschiedenes k berechnet sich aus den Mono-Biphosphatversuchen, was im Hinblick auf die ganz anderen Konzentrationsverhältnisse dieser Versuche bemerkenswert ist.

Aus der Hydrolysenkonstante des Broms,¹ der Wasserkonstante und der Konstante des Tribromiongleichgewichtes ergibt sich

$$k = 3 \cdot 2 \times 10^{-5},$$

also dieselbe Größenordnung.

Unsere über die Form der Zeitgesetze der raschen Reaktionen $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ aus Analogiegründen gemachten Annahmen finden also in dem Ausfall dieser Stichprobe eine Stütze.

Während der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes B bei der Jodreaktion bereits sehr klein ist, ist derselbe nach dem Ergebnis vorliegender Untersuchungen bei der analogen Bromreaktion verschwindend.

Diese Sachlage war aus chemischen und aus Stetigkeitsgründen vorauszusehen. Die mit A und B bezeichneten Zeitgesetze der Reaktionen $X\text{OH} \rightarrow X\text{O}'_3$ und $X'_3 \rightarrow X\text{O}'_3$, beziehungsweise $X_2 \rightarrow X\text{O}'_3$ machen den Verlauf der betreffenden Reaktionen über das nämliche Zwischenprodukt $X_3\text{OH}$ wahrscheinlich. Sie sind »reziproke Zeitgesetze«² und stehen zueinander in statischer Beziehung. Der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes A ist nun bei der Jodreaktion $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}'_3$ ein sehr weiter (Mitteilung III) und wenn dessenungeachtet der Bereich des Zeitgesetzes B der Reaktion $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$, beziehungsweise $\text{J}_2 \rightarrow \text{JO}'_3$ ein kleiner ist (Mitteilung V und VI), so durfte geschlossen werden, daß beim Brom, wo der Bereich des Zeitgesetzes A der Reaktion $\text{BrOH} \rightarrow \text{BrO}'_3$ ein engumgrenzter ist (Mitteilung IV), der Bereich des Zeitgesetzes B der Reaktion

¹ W. C. Bray und E. L. Connolly, Journ. Am. Chem. Soc., 33 (1911), 1485.

² Zwei Zeitgesetze sollen dann als reziprok bezeichnet werden, wenn die Division ihrer Konzentrationsfunktionen zu dem Massenwirkungsbruch einer möglichen Reaktion führt. Zeitgesetze, aus welchen sich ein Gleichgewicht ermitteln läßt (Mitteilung VIII), müssen daher auch reziprok sein.

$\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$, beziehungsweise $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ verschwindend klein ist. Nach Untersuchungen, die noch im Gange sind, ist bei der Chlorlaugenreaktion $\text{ClOH} \rightarrow \text{ClO}'_3$ das Zeitgesetz *A* überhaupt nicht mehr nachzuweisen, so daß zu erwarten ist, daß für den Verlauf der Reaktion $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}'_3$ nach Zeitgesetz *B* kaum noch Anhaltspunkte vorhanden sein werden.

Der den Zeitgesetzen *A* und *B* zugelegte Reaktionsmechanismus gründet sich auf die Zwischenbildung des Stoffes X_3OH , welcher als Anlagerungsprodukt von X_2 an XOH aufzufassen ist. Die Tendenz zur Bildung derartiger Anlagerungsprodukte nimmt nun in der Reihe Jod, Brom, Chlor im allgemeinen ab (vgl. Trihalogenionbildung) und in der nämlichen Reihenfolge müssen auch die Gültigkeitsbereiche der Zeitgesetze *A* und *B* kleiner werden.

Die langsame Reaktion.

Wenn es unmöglich ist, den Verlauf unserer Reaktion nach der Seite größerer Geschwindigkeitswerte zu verfolgen, so gelingt es um so leichter, der Reaktion in der Richtung abnehmender Geschwindigkeit nachzugehen. Eine Grenze in dieser Richtung ist durch die Einstellung des Brom-Bromatgleichgewichtes gegeben. Es hat sich aber gezeigt, was aus Analogiegründen wieder vorausgesehen werden konnte, daß, von diesem Gleichgewicht noch weit entfernt, die Bromatbildung schon unmeßbar langsam wird. Eine geringfügige Erhöhung von $[\text{Br}']$ und Erniedrigung von $[\text{OH}']$ gegenüber den Verhältnissen z. B. unserer ersten Versuchsreihe genügt, um an die Grenze der Meßbarkeit zu gelangen. Dieser Umstand allein besagt, daß die Potenzexponenten des für die langsame Reaktion gültigen Zeitgesetzes sehr hohe Werte haben müssen.

Zwecks Messung dieser langsamen Reaktion wurde wieder die Methode der konstanten Geschwindigkeit herangezogen. Der Fortschritt der Reaktion mußte alsdann an der Zunahme des Bromats gemessen werden. Die Bestimmung des letzteren neben dem im Überschuß vorhandenen Brom wurde nach derselben Analysenmethode, welche in der

vorhergehenden Mitteilung geübt wurde, vorgenommen. Leider fällt die Ungenauigkeit der letzteren im gegebenen Falle, wo es sich um die Bestimmung geringfügiger Bromatkonzentrationen handelt, noch mehr ins Gewicht. Unsere Ergebnisse haben daher vornächst nur den Charakter von Orientierungswerten. Von der Anstellung der Blindprobe, durch welche die bei der jodometrischen Bromatbestimmung statthabende Luft-sauerstoffreaktion in Rechnung gezogen werden kann, konnte jedoch Abstand genommen werden, nachdem zufolge der Art der Berechnung der konstanten Geschwindigkeit additive Fehler herausfallen.

In folgenden Versuchen ist die laufende Bromatkonzentration x in Kubikzentimetern 0·01 n. Thiosulfatlösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches angeführt. Die Temperatur ist 25°, die Zeiteinheit wieder die Minute.

11. Versuch.



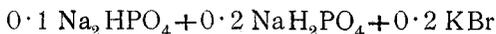
ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	6·71	0	—
60	16·90	10·19	17
120	25·89	19·18	16
180	35·00	28·29	16
∞	1302·00	—	—

12. Versuch.



ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	6·71	0	—
200	11·31	4·60	2·3
400	15·51	8·80	2·2
600	19·97	13·26	2·2
∞	650·00	—	—

13. Versuch.



ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	3·10	0	—
200	5·49	2·39	1·2
400	7·78	4·68	1·2
600	10·74	7·64	1·3
∞	1295·00	—	—

14. Versuch.



ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	1·60	0	—
1440	7·07	5·47	0·38
∞	1404·00	—	—

Unter x für $\vartheta = \infty$ findet sich die Bromatkonzentration, welche sich nach vollständigem Ablauf der Reaktion ergeben würde. Sie ist gleich der Bromkonzentration zu Anfang der Reaktion und wurde derart gemessen, daß zu Beginn eines jeden Versuches eine Probe des Reaktionsgemisches mit einer Lösung von NaHCO_3 und KJ versetzt und das ausgeschiedene, dem Brom äquivalente Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Unter x_0 findet sich die laufende Bromatkonzentration, vermindert um den Wert, welcher zur Zeit $\vartheta = 0$ (Zeit der ersten Probeentnahme) gefunden wurde. Die konstante Geschwindigkeit R berechnet sich dann nach

$$R = \frac{x_0}{\vartheta}.$$

Die Lösungen der Versuche 11 und 12 sind identisch bis auf die Bromkonzentration, welche bei Versuch 11 ungefähr doppelt so groß ist. Es berechnet sich aus den R -Werten $z = 2 \cdot 9$.

Die Lösungen der Versuche 11 und 13 sind gleich bis auf die Alkalinität, welche in Versuch 11 doppelt so groß ist. Es berechnet sich daher aus diesen beiden Messungen $x = 3 \cdot 7$.

Aus den Versuchen 11 und 14 läßt sich schließlich die Potenz der Bromionkonzentration ermitteln. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Bromkonzentration bei den beiden Versuchen etwas verschieden ist (zirka 1300 und 1404). Wählt man z zu rund gleich 3, so ergibt sich y nach Gleichung

$$\frac{17 \times 1404^3}{0 \cdot 38 \times 1300^3} = 2^y$$

zu $y = 5 \cdot 8$. Dieser Wert erniedrigt sich etwas, wenn wir die Abbildung von Bromion zufolge Tribromionbildung berücksichtigen, er erhöht sich, wenn wir aus ihm den Wert berechnen würden, welcher für das Zeitgesetz der Reaktion gilt, bei der das Brom allein in Form von Tribromion vorliegt. Die Genauigkeit unserer Meßergebnisse ist jedoch keinesfalls derart, daß sie das Anlegen eines umständlicheren Rechenapparates rechtfertigen würde.

Nach allen bisherigen Erfahrungen sind diese gefundenen Werte untere Grenzen und man könnte zunächst an eine Analogie der langsamen Bromreaktion mit der langsamen Jodreaktion denken und dementsprechend $x = 4$, $y = 6$ und $z = 3$ setzen.

Es ist aber auch noch eine andere Deutungsweise der Messungen denkbar, die vielleicht die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es hat sich unzweifelhaft ergeben, daß die Zeitgesetze der langsamen Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ und des inversen Vorganges $JO'_3 \rightarrow J'_3$ reziprok sind und daß sehr wahrscheinlich bei beiden Vorgängen die primäre Reaktion zu dem nämlichen Zwischenprodukt führt. Nehmen wir eine Analogie der Bromreaktion mit der Jodreaktion auch nach dieser Richtung hin an, so müßte das von uns gesuchte Zeitgesetz reziprok sein in bezug auf das Zeitgesetz der Reaktion $BrO_3 \rightarrow Br'_3$. Letzteres lautet¹ — wenn wir an

¹ Siehe die vorhergehende Mitteilung.

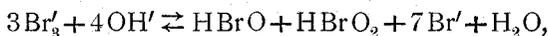
Stelle der Wasserstoff- die Hydroxylionkonzentration einführen —

$$\frac{-d[\text{BrO}'_3]}{d\vartheta} = K_1 \frac{[\text{Br}']}{[\text{OH}']^2} [\text{BrO}'_3].$$

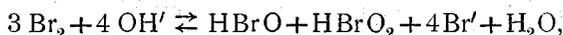
Der primäre Vorgang ist folgender:



Die Zeitgesetze unserer Reaktion würden alsdann entsprechend dem primären Vorgang



beziehungsweise



lauten müssen:

$$\frac{-d[\text{Br}'_3]}{d\vartheta} = K_2 \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^7} [\text{Br}'_3]^3,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = K'_2 \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^4} [\text{Br}_2]^3,$$

wobei die Koeffizienten K_2 und K'_2 miteinander durch die Konstante k_0 des Tribromiongleichgewichtes

$$\frac{[\text{Br}_2][\text{Br}']}{[\text{Br}'_3]} = k_0$$

nach der Formel

$$\frac{K_2}{K'_2} = k_0^3$$

verknüpft wären.

Damit diese Zeitgesetze aus der Gleichung der primären Vorgänge hervorgehen, dürfen nicht letztere, sondern die ihnen unmittelbar folgende Reaktion muß geschwindigkeitsbestimmend sein.

Wenn unsere Annahmen über die Form der Zeitgesetze den Charakter der Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen wollen, so müssen sie eine Stichprobe aushalten. Sie besteht in der Berechnung des Brom-Bromatgleichgewichtes

$$\frac{[\text{BrO}_3'][\text{Br}']^8}{[\text{Br}_3']^3[\text{OH}']^6} = K$$

aus den Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 und K_2 der inversen Reaktionen des Gleichgewichtes $\text{BrO}_3' + \text{Br}' \rightleftharpoons \text{Br}_3' + \text{OH}'$. Nach den in Mitteilung V dargelegten Prinzipien muß nämlich

$$K = \frac{K_2}{3K_1}$$

sein.

Zur Berechnung von K_2 ziehen wir den Versuch 14, welcher dem langsamsten Vorgang entspricht, heran. In Umrechnung der Konzentrationen auf Litermole erhalten wir

$$R = \frac{0.38 \times 10^{-2}}{2 \times 10^4} = 1.9 \times 10^{-7},$$

$$[\text{Br}_3'] = \frac{1400}{2 \times 10^4} = 0.07,$$

$$[\text{Br}'] = 0.4 - 0.07 = 0.33,$$

$$[\text{OH}'] = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} = 5 \times 10^{-8}$$

und hieraus

$$K_2 = \frac{R[\text{Br}']^7}{[\text{OH}']^4[\text{Br}_3']^3} = 3.8 \times 10^{22}.$$

Der Wert von K_1 ist nach dem Ergebnis der Messungen der vorhergehenden Mitteilung rund

$$K_1 = 200 \times (10^{-14})^2 = 2.0 \times 10^{-26},$$

so daß sich schließlich ergibt:

$$K = \frac{3.8 \times 10^{22}}{3 \times 2.0 \times 10^{-26}} = 6.3 \times 10^{47}.$$

Aus den bekannten Potentialmessungen von Luther und Sammet,¹ der Wasserkonstante und dem Tribromiongleichgewicht berechnet sich für K :

$$K = 4 \cdot 8 \times 10^{47},$$

also dieselbe Größenordnung.

Der Ausfall dieser Stichprobe sowie die annähernd ermittelten Potenzexponenten sprechen für die Angemessenheit aller unserer Annahmen.

Einfluß der Temperatur.

Im Hinblick auf den verschwindend kleinen Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes B erschienen Versuche zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten desselben von vornherein wenig aussichtsvoll.

Wir haben uns daher damit begnügt, den Einfluß der Temperatur auf die langsame Reaktion festzustellen. Auch hier kann es sich jedoch in Anbetracht der geringen Genauigkeit der Messungen nur um einen Orientierungswert handeln.

Versuchsreihe



15. Versuch.

$$t = 25 \cdot 0^\circ$$

ϑ	x	x_0	R
0	3·90	0	—
60	12·30	8·40	0·14
∞	1050·00	—	—

16. Versuch.

$$t = 32 \cdot 0^\circ$$

ϑ	x	x_0	R
0	6·38	0	—
20	25·48	19·10	0·955
∞	1020·00	—	—

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 293.

Wenn die beiden R -Werte miteinander verglichen werden sollen, so müssen sie wieder auf die nämliche Bromkonzentration, z. B. die des Versuches 15, reduziert werden. Wir erhalten alsdann

$$R_{25} = 0.14$$

$$R_{32} = 0.955 \left(\frac{1050}{1020} \right)^3 = 1.04$$

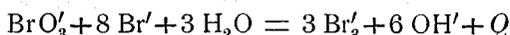
und hieraus den Temperaturkoeffizienten für 10° :

$$\tau = 17.4.$$

Aus diesem Temperaturkoeffizienten (τ_2) der langsamen Reaktion $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und dem der inversen Reaktion (τ_1) muß sich wieder nach der Formel (vgl. Mitteilung V und VIII)

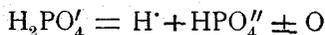
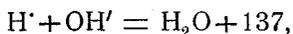
$$Q = 406 \log \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

die Wärmetönung der Reaktion



ermitteln lassen, nachdem vorher beide Koeffizienten auf die für die gleiche Lösung, z. B. Laugenlösung, gültigen Werte reduziert worden sind.

Für die Zwecke der Reduktion benützen wir die angehöhten Wärmetönungen



und erhalten für τ_1 (Wert in Mineralsäurelösung 2.0) nach

$$\log \frac{\tau_1}{2.0} = \frac{2 \times 137}{406}$$

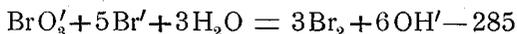
$\tau_1 = 9.46$ und für τ_2 (Wert in Monophosphat-Biphosphatlösung 17.4) nach

$$\log \frac{17.4}{\tau_2} = \frac{4 \times 137}{406}$$

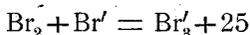
$\tau_2 = 0.777$, woraus sich für die gesuchte Wärmetönung ergibt:

$$Q = 406 \log \frac{0.777}{9.46} = -441.$$

Aus der aus thermochemischen Daten von Thomsen folgenden Reaktionswärme



und der Wärmetönung¹



erhalten wir, dem Vorzeichen und der Größenordnung nach übereinstimmend,

$$Q = -210.$$

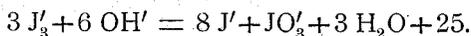
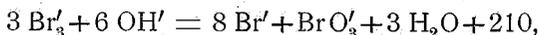
Ein anderer Grad der Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, denn auch der Vergleichswert ermittelt sich als kleine Differenz zweier großer Zahlen nur sehr wenig genau.

Schließlich seien noch die Temperaturkoeffizienten der langsamen Reaktionen $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$ im Hinblick auf die in Mitteilung VIII entwickelten Gesichtspunkte miteinander verglichen.

Entsprechend den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$3.8 \times 10^{22},$$

beziehungsweise 2.3×10^{11} verläuft die Bromreaktion sehr viel rascher als die Jodreaktion. Auch die Wärmetönung der ersteren Reaktion ist sehr viel größer als die der letzteren:



Beides sind Gründe dafür, daß die Temperaturkoeffizienten der Bromreaktion wesentlich kleiner sein sollen als die der Jodreaktion. Dies trifft in der Tat zu,

¹ R. Abegg und F. Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2 (1913), 260.

wie aus folgender Zusammenstellung, in welcher die berechneten Temperaturkoeffizienten zum Unterschied von den auch beobachteten in Klammern gesetzt wurden, entnommen werden kann.

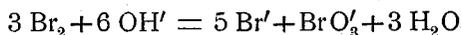
	Temperaturkoeffizient in Lösungen von		
	Na OH	$\text{CO}_3^{\prime\prime} + \text{HCO}_3^{\prime}$	$\text{HPO}_4^{\prime} + \text{H}_2\text{PO}_4^{\prime}$
$\text{Br}_3^{\prime} \rightarrow \text{BrO}_3^{\prime} \dots\dots$	(0·8)	(6·7)	17
$\text{J}_3^{\prime} \rightarrow \text{JO}_3^{\prime} \dots\dots\dots$	5·1	44	(115)

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Bromatbildungsreaktion nach



beziehungsweise



untersucht und gefunden, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildung mit den Konzentrationen von Brom und Hydroxylion steigt und mit zunehmender Bromionkonzentration abnimmt. Die Werte der Potenzexponenten der Konzentrationen variieren mit der Geschwindigkeit. Neutralsalze verzögern.

Es wurde ferner für die rasche Reaktion das Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{Br}_3^{\prime}]}{d\vartheta} = k_1 \frac{[\text{OH}^{\prime}]}{[\text{Br}^{\prime}]^3} [\text{Br}_3^{\prime}]^2,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = k_1' \frac{[\text{OH}^{\prime}]}{[\text{Br}^{\prime}]} [\text{Br}_2]^2$$

und für die langsame Reaktion das Zeitgesetz

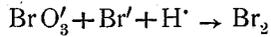
$$\frac{-d[\text{Br}_3^{\prime}]}{d\vartheta} = k_2 \frac{[\text{OH}^{\prime}]^4}{[\text{Br}^{\prime}]^7} [\text{Br}_3^{\prime}]^3,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = k_2' \frac{[\text{OH}^{\prime}]^4}{[\text{Br}^{\prime}]^4} [\text{Br}_2]^3$$

wahrscheinlich gemacht. Der Temperaturkoeffizient der in einer Monophosphat-Biphosphatlösung gemessenen langsamen Reaktion ist von der Größenordnung 17.

Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der raschen Reaktion und dem der Reaktion $\text{HBrO} + \text{OH}' \rightarrow \text{BrO}'_3$ läßt sich das Brom-Hypobromitgleichgewicht und aus den Koeffizienten der langsamen Reaktion und dem der Reaktion



das Brom-Bromatgleichgewicht berechnen.