

# Die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure

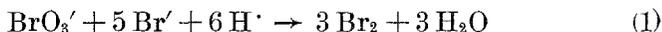
Von

Friedrich Pollak

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Wenn Bromsäure und Bromwasserstoffsäure zusammengebracht werden, so reagieren sie miteinander unter Bildung von Brom und Wasser. Die Kinetik dieses Vorganges ist bereits öfters untersucht worden, genauer von Judson und Walker<sup>1</sup>, insbesondere aber von Skrabal und Weberitsch<sup>2</sup>. Diese Arbeiten zeigten, daß der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion



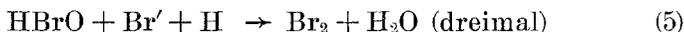
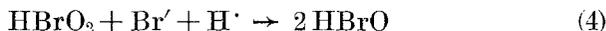
bestimmende Vorgang eine Reaktion vierter Ordnung ist, entsprechend dem Zeitgesetz

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

Dies macht wahrscheinlich, daß es sich um den primären Vorgang



handelt, wobei Skrabal und Weberitsch die Frage offen lassen, ob dieser primäre Vorgang oder die ihm folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, und die zweite Möglichkeit für die wahrscheinlichere halten. Daß die Oxydation des Br'-Ions primär zu HBrO erfolgt, ist bereits von W. C. Bray<sup>3</sup> als äußerst wahrscheinlich gefunden worden, während die Annahme, daß HBrO<sub>2</sub> das primäre Reduktionsprodukt der Bromsäure ist, eine quantitative Deutung gekoppelter Oxydationsreaktionen mit Bromsäure als Aktor gestattet<sup>4</sup>. Dann sind aber als Folgereaktionen zu (3) die Vorgänge



anzunehmen, deren Hinzutreten die Reaktion (1) hervorruft. Die Einwirkung eines oxydablen Stoffes auf Bromsäure wird im allgemeinen bereits nach sehr kurzer Zeit als mit (1) gekoppelte und

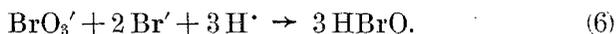
<sup>1</sup> W. Judson und J. W. Walker, Journ. Chem. Soc. London 73, 1898, S. 410.

<sup>2</sup> A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. Chem. 56, 1915, S. 211; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 124, 1915, S. 211.

<sup>3</sup> Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 463.

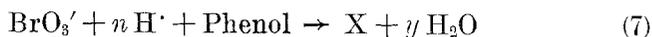
<sup>4</sup> R. Luther und N. Schilow, Z. physikal. Chem. 46, 1903, S. 777.

außerdem autokatalysierte Reaktion verlaufen, da als schließliches Reduktionsprodukt von  $\text{HBrO}_3$  und auch von  $\text{Br}_2$  Bromwasserstoffsäure auftritt. Die Ursache hierfür ist in der Einwirkung des vorletzten Reduktionsproduktes, der  $\text{HBrO}$ , auf die oxydablen Stoffe zu suchen. Wenn man aber die Reaktion derart leitet, daß  $\text{HBrO}$  möglichst schnell, u. zw. ohne  $\text{HBr}$ -Bildung, aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, dann entfällt bei gekoppelten Reaktionen die Autokatalyse und die Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure verläuft nicht nach der Bruttoreaktion (1), sondern nach



Dies läßt sich sehr einfach durch die Anwesenheit einer ausreichenden Menge von Phenol erzielen, mit welchem  $\text{HBrO}$  in der gewünschten Weise reagiert. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, einiges über den Ablauf der Reaktion zwischen  $\text{HBrO}_3$  und  $\text{HBr}$  bei Gegenwart von Phenol zu erfahren.

Der Vergleich der Formel (6) mit (1) zeigt sofort, daß es sich hier um ein bedeutend einfacheres System handelt, insbesondere auch vom Standpunkte der Messung des Fortschreitens der Reaktion, da  $\text{HBrO}$  nicht in meßbaren Mengen auftritt und die Abnahme der  $\text{HBrO}_3$ -Menge ohne weitere Vorbereitung durch jodometrische Titration verfolgt werden kann. Andererseits war von vornherein in Betracht zu ziehen, daß die Anwesenheit des Phenols ungewollte Nebenwirkungen hervorrufen kann, und daher zunächst einmal die Einwirkung von Bromsäure auf Phenol allein zu untersuchen. Diese muß im Gegensatz zu anderen Oxydationsreaktionen der Bromsäure nach der sehr einfachen Gleichung



verlaufen, worin X für die zunächst nicht definierten aus dem Phenol entstehenden Produkte steht. Die Kenntnis dieser Produkte ist aber für die vorliegende Untersuchung, bei welcher es sich nur um die Feststellung störender Einflüsse vom Standpunkte der Kinetik handelte, nicht notwendig, wofür zwei Bedingungen erfüllt sind, erstens, daß diese Produkte die jodometrische Analyse nicht stören, zweitens, daß die Reaktion (7) neben der Hauptreaktion (6) sehr langsam verläuft und daher tatsächlich nur zu Korrekturzwecken berücksichtigt werden muß. Beide Bedingungen waren unter den herrschenden Versuchsbedingungen in ausreichendem Maße erfüllt. Insbesondere zeigte es sich, daß die Reaktionsprodukte zwar mit Jodwasserstoff reagieren und ein starkes Nachbläuen der austitrierten Lösungen bewirken, doch erfolgt dieses so langsam, daß bei nur einigermaßen schnellem Arbeiten die Schärfe der Titration nicht beeinträchtigt wird. Störend wirken nur die Verfärbungen, die das Phenol selbst bei der Jodstärke hervorruft, eine Schwierigkeit, die durch Übung und durch Einhaltung stets gleicher Bedingungen (Titration bei künstlicher Beleuchtung mit Tageslichtlampe) bald

überwunden werden konnte. Ferner kann die Reaktion nur bis zu einem verhältnismäßig geringen Umsatz verfolgt werden, da die Reaktionsprodukte des Phenols eine recht intensive gelbrote Farbe zeigen, die das Titrieren, sei es mit oder ohne Stärkezusatz, bald unmöglich macht.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung, die ganz analog wie die später zu besprechenden Hauptversuche angestellt wurde, sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt. Die Konzentrationen der reagierenden Molekelarten sind in Grammformelgewichten im Liter angegeben, die Zeiten in Minuten, alle Untersuchungen sind bei 25° C ausgeführt.

Tabelle 1.						
Versuch Nr.	[Phenol].10 <sup>3</sup>	[H <sup>+</sup> ].10 <sup>3</sup>	Zeit	[BrO <sub>3</sub> '].10 <sup>3</sup>	κ.10 <sup>2</sup>	
1 (71)	28.75	249.12	0	0.85		
			2878	0.71	3.37	
2 (69)	28.75	249.17	0	1.69		
			1425	1.56	3.18	
3 (67)	28.67	248.44	0	3.37		
			770	3.22	3.19	
4 (65)	28.70	248.66	0	3.36		
			726	3.23	3.13	Mittel: 3.22
5 (83)	143.62	245.87	0	0.84		
			723	0.70	2.98	
6 (77)	143.83	250.62	0	1.71		
			306	1.57	2.95	
7 (62)	143.74	246.57	0	3.20		
			91	3.11	3.34	
8 (63)	143.95	246.92	0	3.20		
			151	3.06	3.30	
9 (78)	143.05	249.25	0	3.39		
			158	3.26	2.98	Mittel: 3.11
10 (98)	288.07	246.57	0	0.86		
			376	0.70	3.20	
11 (90)	287.09	245.74	0	1.72		
			194	1.55	3.11	
12 (61)	287.93	246.61	0	3.18		
			91	3.02	3.36	
13 (96)	287.86	246.39	0	3.43		
			90	3.27	3.08	Mittel: 3.19
14 (64)	287.19	492.62	0	3.18		
			61	2.79	3.12	

Wie man sieht, sind die Konzentrationen von Phenol und H<sup>+</sup>-Ion groß gegenüber den laufenden Konzentrationen von BrO<sub>3</sub>' und können daher bei der Auswertung der Versuche als praktisch konstant angesehen werden. Es ergab sich, daß sich unter dieser Voraussetzung die Versuche darstellen lassen durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = -\frac{d(A-x)}{dt} = \kappa'(A-x) = \kappa[\text{Phenol}][\text{H}^+]^2 \cdot (A-x) \quad (8)$$

bzw. integriert

$$\alpha' = \alpha [\text{Phenol}] [\text{H}^+]^2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x} \quad (9)$$

Die in der Tabelle verzeichneten  $\alpha$ -Werte sind nach der integrierten Gleichung (9) berechnet. Sie stimmen recht gut überein und es ist keine Abhängigkeit von irgendeiner der Konzentrationen zu erkennen. Aus den angegebenen und einer Reihe weiterer, hier nicht verzeichneter Versuche wurde als wahrscheinlichster Wert

$$\alpha = 3 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$$

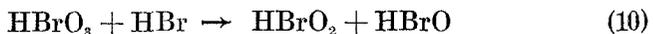
verwendet. Die Gleichungen (8) und (9) zeigen, daß diese Reaktion in dem untersuchten Intervall in bezug auf Phenol und  $\text{BrO}_3'$  erster Ordnung ist, während die  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration mit der zweiten Potenz einzuführen ist. Dieses letztere Resultat ist nicht ohneweiters verständlich, es ist vielleicht so zu erklären, daß auch diese Reaktion eigentlich durch  $\text{Br}'$  katalysiert verläuft und eine äußerst kleine und daher konstante Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Br}'$ -Ionen ständig vorhanden ist. Doch ist die Aufklärung dieses Umstandes für den Zweck der vorliegenden Untersuchung nebensächlich. Ebenso ist es hier ohne Bedeutung, daß bei weiterem Fortschreiten der Reaktion die  $\alpha$ -Werte ein langsames Ansteigen zeigen, da die bedeutend schneller verlaufende Hauptreaktion stets innerhalb der hier angeführten Zeitintervalle zur Beobachtung gelangte.

Die Untersuchung der Hauptreaktion wurde nur auf die Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit von den Konzentrationen des  $\text{BrO}_3'$  und des  $\text{Br}'$  erstreckt. Die  $\text{H}^+$ -Ionen waren bei sämtlichen Versuchen in nahezu gleicher, u. zw. sehr großer Konzentration anwesend, die somit als praktisch konstant angesehen werden durfte. Dies letztere gilt auch von der Phenolkonzentration, doch wurden Serien mit verschiedenen Phenolkonzentrationen durchgeführt. Zur Verwendung gelangten reinste Merck'sche Reagenzien:  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Phenol wurde durch Destillation gereinigt, hierauf im Dunklen unter Wasser aufbewahrt und die Lösung nur dann verwendet, wenn die Phenolschicht vollkommen weiß erschien. Von den Stammlösungen wurden mittels geeichter Pipetten bestimmte Mengen in Meßkolben von ca.  $250 \text{ cm}^3$  Inhalt gemischt, u. zw. zunächst ohne den  $\text{KBrO}_3$ -Anteil. Mit Wasser wurde aufgefüllt, so daß nur noch ungefähr für die  $\text{KBrO}_3$ -Lösung Raum war. Der so beschickte Meßkolben wurde dann längere Zeit (mindestens eine Stunde) im Thermostaten gehalten, ebenso die  $\text{KBrO}_3$ -Stammlösung und das destillierte Wasser. Der Thermostat, mit Gas geheizt, wurde auf einer Temperatur von  $25.00 \pm 0.04^\circ \text{C}$  gehalten und Versuche, bei denen die Schwankungen größer waren, verworfen. Wenn alle Lösungen die Thermostaten-Temperatur angenommen hatten, wurde mittels einer vorgewärmten Pipette die  $\text{KBrO}_3$ -Lösung in das Reaktionsgemisch eingebracht, even-

tuell das nötige Wasser, schnell kräftig geschüttelt und möglichst rasch an dem nach Bürettenart in  $0.1 \text{ cm}^3$  geteilten Meßkolbenhals das Lösungsvolumen abgelesen. Sofort wurde dann die erste Probe mittels einer vorgewärmten Pipette gezogen und in angesäuerte KJ-Lösung einfließen gelassen, wodurch die Reaktion unterbrochen wurde. Die Zeitmessung erfolgte mittels einer genauen Stoppuhr mit Doppelzeiger. Die Zeitmessung dürfte die größte Fehlerquelle gebildet haben, u. zw. deshalb, weil die Reaktion ziemlich schnell verläuft und die Ablaufzeit der Pipetten daher schon ins Gewicht fällt. Es stellte sich schließlich als das Beste heraus, den Zeitpunkt, wenn der Pipettenbauch eben entleert war, als Zeitpunkt der Messung zu fixieren. Durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern 2-normaler Schwefelsäure und 2 Tropfen gesättigter Ammonmolybdatlösung wurde die Jodausscheidung vollständig gemacht und mit 0.01-normaler Thio-sulfatlösung unter Zusatz von Stärke titriert. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer wurden aus dem Titer der Stammlösungen und dem Reaktionsvolumen berechnet, besondere Versuche zeigten, daß dies sehr genau möglich ist. Die Zeitmessung begann jedoch erst mit der ersten Probe<sup>5</sup>.

Eine exakte und alle Einzelheiten der Vorgänge darstellende Auswertung der Versuche ist, abgesehen von den mathematischen Schwierigkeiten, mit Rücksicht auf das vorläufig nicht ausreichende Versuchsmaterial nicht möglich. Doch kann das Wesentlichste auch mit Näherungsmethoden recht gut dargestellt werden.

Man muß annehmen, daß auch bei der Reaktion (7) das erste Reaktionsprodukt der Bromsäure  $\text{HBrO}_2$  ist. Man hat es dann mit einem System zweier gekoppelter Reaktionsfolgen zu tun, für welches folgende Reaktionsgleichungen gelten:



Sind nun  $k_0, k_1, k_2, k_3$  der Reihenfolge nach die Geschwindigkeitskoeffizienten (mit welchen bereits der praktisch konstante Ausdruck  $[\text{H}]^2$  vereinigt ist), ferner  $A, B, D$  die Anfangskonzentrationen von  $\text{HBrO}_3, \text{HBr}$  und Phenol, die von  $\text{HBrO}_2 = 0$ , schließlich  $x, y, z, u$  der Reihe nach die Anzahl der Umsetzungen der in den Reaktionsgleichungen stehenden Mengen in der Volumeinheit, so gelten die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{d(x+u)}{dt} = k_0 (A-x-u) (B-x-y) + k_3 (A-x-u) (D-z-u) \quad (14)$$

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_0 (A-x-u) (B-x-y) + k_1 (B-x-y) (x-y-z+u) \quad (15)$$

<sup>5</sup> Bis zu diesem Augenblick verliefen etwa 2 bis 2½ Minuten.

$$\frac{d(x+u)-d(y+z)}{dt} = k_0(A-x-u)(B-x-y) + k_3(A-x-u)(D-z-u) - k_1(B-x-y)(x-y-z+u) - k_2(x-y-z+u)(D-z-u). \quad (16)$$

Macht man nun die Annahme, daß die Konzentration der sehr reaktionsfähigen  $\text{HBrO}_2$  gegenüber den anderen Konzentrationen sehr klein und während langer Zeiten praktisch konstant bleibt, setzt man weiters  $x+y = \xi$ ,  $x+u = \eta$ , sowie für die sich sehr wenig ändernde Größe  $(D-z-u)$  die Bezeichnung  $D'$ , so erhält man den Ausdruck

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{[k_0(B-\xi) + k_3D'] [k_1(B-\xi) + k_2D']}{(B-\xi)[2k_0k_1(B-\xi) + (k_0k_2 + k_1k_3)D']}. \quad (17)$$

Wenn man diese Gleichung integriert und für kleinen Umsatz vereinfacht, so erhält man schließlich den Ausdruck

$$\xi = \frac{1 + (P+Q)N}{1 + 2(P+Q)N + 4PQN^2} \cdot 2\eta. \quad (18)$$

Hierin bedeutet:

$$P = \frac{k_2}{2k_1}, \quad Q = \frac{k_3}{2k_0}, \quad N = \frac{D'}{B}.$$

Der Ausdruck (18) ist in die den Beobachtungsdaten entsprechende Gleichung (14), jetzt

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0(A-\eta)(B-\xi) + k_3(A-\eta)D' \quad (19)$$

geschrieben, einzusetzen.

Hätte die Anwesenheit von Phenol keine andere Wirkung als das Abfangen von  $\text{HBrO}_2$ , so wären  $k_2$  und  $k_3$  und daher auch  $P$  und  $Q$  gleich Null und  $\xi = 2\eta$ . Dann wäre statt (19) die einfache Gleichung

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0(A-\eta)(B-2\eta) \quad (20)$$

zu verwenden. Rechnet man nach dieser letzten Gleichung, so erhält man für  $k_0$  keine konstanten Werte, was auf Grund der Tatsache einer selbständigen Reaktion zwischen  $\text{HBrO}_3$  und Phenol vorauszusehen ist. Die Werte der Konstanten  $P$  und  $Q$  sind zunächst unbekannt. Auf Grund des analogen Charakters der Reaktionen (10) und (13) einerseits, der Reaktionen (11) und (12) andererseits, ferner der Analogie der beiden Reaktionsfolgen (10)+(11) und (13)+(12) ist für eine erste Näherung die Annahme gestattet, daß die Werte von  $P$  und  $Q$  nahezu gleich sind. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der, daß  $\text{HBr}$  und Phenol in voneinander praktisch unabhängigen Reaktionsfolgen oxydiert werden. Es ist also in erster Näherung so zu rechnen, daß man mittels des früher bestimmten Wertes  $\alpha$  den durch Phenol bewirkten Umsatz von  $\text{HBrO}_3$  von dem beobachteten Gesamtumsatz abzieht.

Gleichung (19), als Differenzengleichung geschrieben, lautet:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = k_0 (A - \eta)_m (B - \xi)_m + k_3 (A - \eta)_m D'. \quad (21)$$

Es ist jetzt  $(A - \eta)_m = \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right)$  und der auf die Phenolreaktion entfallende Umsatz während des Zeitintervalls  $\Delta t$ :

$$k_3 \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) D' \Delta t.$$

Hierin ist  $k_3 = \kappa \cdot [H]^2$ .

Unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichung (6) ergibt sich für die HBr-Reaktion allein folgende Differenzengleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} - k_3 D' \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) = k_0 \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) \left[B - (\Delta\eta - k_3 \left[A - \frac{\Delta\eta}{2}\right] D' \Delta t)\right]. \quad (22)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden nun aus einer Anzahl von Versuchen  $k_0$ -Werte berechnet, wobei die  $B$ -Werte zur Zeit der ersten Probe aus den berechneten Anfangswerten nach Gleichung  $\xi = 2\eta$  bestimmt wurden. Für die Korrekturrechnung, um die es sich hier handelt, kommt der hiedurch begangene Fehler nicht in Betracht. Auf diese Weise ergaben sich nachstehende  $k_0$ -Werte:

Durchschnittliche Phenolkonzentration:

0.0287 Mol/Liter	$k_0 = 4.45$
0.1437	„ $k_0 = 4.60$
0.2871	„ $k_0 = 4.85$ .

Mit diesen Werten berechnet sich beziehungsweise:

$$Q = 0.000225, 0.000217, 0.000206,$$

wenn die  $H$ -Ionen-Konzentration ziemlich genau 0.25 normal ist. Dieselben Werte ergeben sich nach dem früher dargelegten Unabhängigkeitsprinzip auch für die  $P$ -Werte. Die Werte von  $P$  und  $Q$  wurden zu einer Neuberechnung der  $B$ -Werte zur Zeit der ersten Messung verwendet, es ergaben sich nur geringfügige Verschiebungen und dementsprechend waren auch die wie früher berechneten Werte für  $k_0$  fast durchwegs dieselben wie früher. Diese  $k_0$ -Werte sind in den Tabellen aufgenommen.

In diesen Tabellen bedeuten die Bezeichnungen im Kopfe jedes Versuches:  $A = [BrO_3']$ ,  $B = [Br']$ ,  $H = [H']$ ,  $K = [K']$ ,  $D = [Phenol]$ , alles (in Grammformelgewichten  $\times 10^3$ ) im Liter. Für die starken Elektrolyte ist vollständige Dissoziation angenommen. Die eingeklammerten  $k_0$ -Werte sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Tabelle 2.

1.			2.		
$A = 0.858$	$H = 250.74$		$A = 0.849$	$H = 249.64$	
$B = 1.690$	$K = 2.547$		$B = 3.382$	$K = 4.231$	
	$D = 28.78$			$D = 28.81$	
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.834	—	0	0.816	—
60.81	0.578	4.25	14.03	0.668	4.49
99.17	0.485	4.35	28.93	0.549	4.48
138.44	0.414	4.44	44.30	0.457	4.43
179.01	0.362	4.24	60.15	0.381	4.50
		Mittel: 4.32			Mittel: 4.48
3.			4.		
$A = 0.844$	$H = 247.78$		$A = 1.709$	$H = 250.12$	
$B = 6.714$	$K = 7.557$		$B = 1.685$	$K = 3.394$	
	$D = 28.59$			$D = 28.71$	
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.806	—	0	1.667	—
6.23	0.658	4.99	22.28	1.459	4.23
12.23	0.555	4.51	40.16	1.342	4.29
17.30	0.485	4.38	62.05	1.236	4.36
22.63	0.421	4.51	80.95	1.169	4.22
		Mittel: 4.60	100.80	1.112	(3.89)
			120.23	1.070	(3.61)
					Mittel: 4.27
5.			6.		
$A = 1.688$	$H = 249.41$		$A = 1.706$	$H = 249.95$	
$B = 3.356$	$K = 5.043$		$B = 6.737$	$K = 8.442$	
	$D = 28.78$			$D = 28.69$	
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	1.619	—	0	1.610	—
7.32	1.478	4.01	5.61	1.376	4.42
14.64	1.338	4.85	8.79	1.266	4.40
21.84	1.233	4.42	11.96	1.166	4.51
28.54	1.146	4.57			Mittel: 4.44
36.82	1.056	4.54			
44.12	0.989	4.36			
		Mittel: 4.46			
7.			8.		
$A = 3.379$	$H = 249.51$		$A = 3.392$	$H = 250.64$	
$B = 1.678$	$K = 5.058$		$B = 3.378$	$K = 6.770$	
	$D = 28.79$			$D = 28.77$	
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	3.322	—	0	3.308	—
14.80	3.053	4.35	2.06	3.214	4.44
29.55	2.884	4.38	3.91	3.137	4.44
44.97	2.770	4.38	5.96	3.055	4.63
59.35	2.700	4.19	7.85	2.985	4.62
73.53	2.654	(3.87)			Mittel: 4.53
89.36	2.617	(3.78)			
		Mittel: 4.32			

Tabelle 3.

1.			2.		
$A = 0.853$	$H = 245.43$		$A = 0.858$	$H = 245.97$	
$B = 1.673$	$K = 2.527$		$B = 3.354$	$K = 4.212$	
$D = 143.36$			$D = 143.68$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.828	—	0	0.814	—
39.82	0.639	4.30	15.27	0.657	4.42
80.57	0.512	4.53	30.00	0.540	4.55
119.18	0.431	4.43	45.35	0.446	4.64
159.47	0.367	4.62	60.17	0.375	4.62
Mittel: 4.47			Mittel: 4.56		
3.			4.		
$A = 0.855$	$H = 246.07$		$A = 1.726$	$H = 246.34$	
$B = 6.711$	$K = 7.566$		$B = 1.680$	$K = 3.406$	
$D = 143.74$			$D = 143.90$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.784	—	0	1.678	—
5.41	0.673	4.32	19.83	1.478	4.37
10.76	0.577	4.56	40.18	1.332	4.54
15.85	0.500	4.53	60.32	1.226	4.65
20.11	0.446	4.53	59.96	1.151	4.46
Mittel: 4.48			79.85	1.091	4.49
			99.53	1.041	4.86
			Mittel: 4.56		
5.			6.		
$A = 1.712$	$H = 250.00$		$A = 1.714$	$H = 246.21$	
$B = 3.369$	$K = 5.081$		$B = 6.715$	$K = 8.428$	
$D = 143.48$			$D = 143.82$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	1.618	—	0	1.598	—
8.54	1.425	4.85	2.03	1.482	(5.76)
15.82	1.302	4.54	4.94	1.365	4.55
23.95	1.180	4.81	7.96	1.259	4.48
31.98	1.082	4.71	11.04	1.156	4.81
39.95	1.004	4.44	14.71	1.052	4.61
48.04	0.930	4.80	Mittel: 4.61		
Mittel: 4.69					
7.			8.		
$A = 3.423$	$H = 246.05$		$A = 3.421$	$H = 245.63$	
$B = 1.678$	$K = 5.100$		$B = 3.350$	$K = 6.771$	
$D = 143.73$			$D = 143.49$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	3.326	—	0	3.273	—
14.77	3.065	4.24	4.27	3.092	4.52
29.79	2.885	4.56	8.11	2.954	4.55
45.26	2.767	4.38	12.14	2.838	4.18
61.48	2.678	4.74	16.19	2.724	4.70
75.30	2.623	4.98	20.40	2.621	4.72
89.72	2.580	(5.11)	Mittel: 4.53		
Mittel: 4.58					

Tabelle 4.

1.			2.		
$A = 0.857$	$H = 245.80$		$A = 0.868$	$H = 246.31$	
$B = 1.676$	$K = 2.533$		$B = 3.359$	$K = 4.228$	
$D = 287.17$			$D = 287.76$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.830	—	0	0.832	—
25.31	0.681	4.86	14.57	0.663	4.80
49.42	0.580	4.82	28.47	0.544	4.78
74.41	0.501	4.90	41.60	0.456	4.81
99.40	0.439	4.89	56.52	0.378	4.80
Mittel: 4.87			Mittel: 4.80		
3.			4.		
$A = 0.860$	$H = 245.89$		$A = 1.706$	$H = 245.07$	
$B = 6.708$	$K = 7.568$		$B = 1.671$	$K = 3.378$	
$D = 287.28$			$D = 286.31$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	0.798	—	0	1.672	—
5.09	0.677	4.91	16.09	1.485	4.75
9.96	0.583	4.84	31.31	1.351	4.97
14.75	0.506	4.75	46.33	1.257	4.54
19.70	0.435	5.02	62.85	1.167	5.09
Mittel: 4.88			77.04	1.109	4.77
			91.47	1.056	5.18
			Mittel: 4.88		
5.			6.		
$A = 1.729$	$H = 245.95$		$A = 1.710$	$H = 245.64$	
$B = 3.355$	$K = 5.084$		$B = 6.701$	$K = 8.411$	
$D = 287.34$			$D = 286.98$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	1.641	—	0	1.576	—
8.94	1.440	4.69	3.19	1.430	4.76
15.69	1.317	4.75	6.13	1.308	4.95
23.81	1.191	4.83	8.88	1.215	4.49
31.46	1.091	4.88	12.04	1.111	4.93
39.82	1.001	4.78	15.21	1.017	5.06
49.05	0.917	4.74	18.33	0.943	4.45
Mittel: 4.78			Mittel: 4.77		
7.			8.		
$A = 3.420$	$H = 245.44$		$A = 3.427$	$H = 245.82$	
$B = 1.674$	$K = 5.093$		$B = 3.353$	$K = 6.780$	
$D = 286.75$			$D = 287.19$		
$t$	$A - \eta$	$k_0$	$t$	$A - \eta$	$k_0$
0	3.348	—	0	3.291	—
12.15	3.088	4.69	3.56	3.130	4.61
23.80	2.912	4.94	6.35	3.011	5.00
35.93	2.782	5.02	9.38	2.899	4.86
49.12	2.684	4.79	12.34	2.808	4.54
61.05	2.617	4.79	15.30	2.722	4.79
73.29	2.558	(5.64)	18.87	2.629	4.76
Mittel: 4.85			Mittel: 4.76		

Diese Tabellen enthalten die nach einer großen Reihe anderer mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Versuche, die der Festlegung der Zahlenwerte dienen sollten. Sie zeigen vor allem, daß innerhalb der einzelnen Versuche im allgemeinen kein „Gang“ besteht, daß ferner auch innerhalb jeder Tabelle keine Abhängigkeit von irgendwelchen Konzentrationseinflüssen erkennbar ist. Das deutliche Abfallen der  $k_0$ -Werte in den Versuchen 4 und 7 der Tabelle 2 erklärt sich daraus, daß bei dieser kleinen Phenolkonzentration die Voraussetzung ihrer Konstanz nicht mehr zutrifft. Deutlich ist ferner die Verschiedenheit der Mittelwerte von  $k_0$  für die drei Phenol-Konzentrationen. Sie beweist, daß die Annahme  $P = Q$ , also unabhängiger Verlauf von HBr- und Phenol-Oxydation nicht zutreffend ist, daß vielmehr Reaktionskopplung vorliegt, was zu erwarten war. Eine einfache Überlegung ergibt sich, daß  $P$  größer als  $Q$  sein muß. Über die Größe der Einzelwerte  $k_1$  und  $k_2$  läßt sich natürlich nichts aussagen, doch sind sie als Geschwindigkeitskoeffizienten der schnell verlaufenden Folgereaktionen sicher viel größer als die entsprechenden  $k_0$  und  $k_3$ . Daß aber die Verhältnisse  $P$  und  $Q$  in erster Näherung als gleich angenommen werden dürfen, ist nach der Analogie der Reaktionen (10) und (11), bzw. (12) und (13) plausibel. Eine Berechnung oder selbst Schätzung von  $P$  soll vorläufig nicht versucht werden.

In bezug auf die Reaktion zwischen  $\text{HBrO}_3$  und  $\text{HBr}$  gestatten die vorstehenden Versuche folgendes auszusagen: Die Reaktion läßt sich durch Zugabe einer ausreichenden Phenolmenge so führen, daß sie nach (6) verläuft. Das zeigt der Faktor  $2\eta$  in der Gleichung (18). Daß die Reaktion als ein Teil der Reaktion (1) angesehen werden muß, ergibt die Betrachtung des Zahlenwertes von  $k_0$ . Nach dem früher Gesagten muß als sicher angenommen werden, daß in  $k_0$  noch der Faktor  $[\text{H}^+]^2$  enthalten ist, der von Konzentrationseinflüssen freie Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (6) ergibt sich daher erst nach Division durch das Quadrat der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration. Diese war bei allen Versuchen rund 0.25 normal. Nun ist der Wert von  $k_0$  mittels der hier verwendeten Rechenmethoden zu hoch gefunden worden, u. zw. um so mehr, je größer die Phenolkonzentration ist. Extrapoliert man daher auf unendlich kleine Phenolkonzentration, so wird man vielleicht einen Wert  $k_0 = 4.1$  annehmen dürfen. Das ergibt für die genannte  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration einen „wahren“ Geschwindigkeitskoeffizienten ca. 66. Dieser Wert ordnet sich gut in die Reihe des Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k$ ) ein, die Skrabal und Weberitsch<sup>6</sup> in der zitierten Arbeit angeben, nämlich zwischen ( $k$ ) = 63 für  $\text{H}^+ = 0.6$  und ( $k$ ) = 72 für  $\text{H}^+ = 0.2$ . Somit handelt es sich hier wie dort um dieselbe geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Darüber hinaus erscheint jetzt aber die von Skrabal und Weberitsch<sup>7</sup>

<sup>6</sup> l. c. S. 227.

<sup>7</sup> l. c. S. 231.

unentschieden gelassene Frage, ob wirklich der primäre Vorgang (3) oder ein ihm folgender die Geschwindigkeit bestimmt, im Gegensatz zu ihrer Vermutung zugunsten der ersten Annahme entschieden zu sein. Denn würde  $\text{HBrO}_3 + \text{HBr}$  sich praktisch momentan in  $\text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$  umsetzen und erst diese letzteren mit  $\text{HBr}$  meßbar langsam weiter reagieren, so würde  $\text{HBrO}$  bei Gegenwart von Phenol überhaupt nicht bei der Titration gefunden werden, es müßte vielmehr sofort bei der ersten Probe der gefundene Oxydationstiter um wenigstens ein Drittel kleiner sein als der berechnete Anfangswert, da an Stelle der berechneten sechs Oxydationsäquivalente von  $\text{HBrO}_3$  nur die vier Äquivalente von  $\text{HBrO}_2$  noch zur Bestimmung gelangen würden. Dies ist aber, wie die Versuche zeigen, durchaus nicht der Fall. Daß aber  $\text{HBrO}_2$  tatsächlich als Zwischenkörper auftritt, scheint durch das Auftreten von Reaktionskopplung gerade in diesem System, das kaum für einen anderen Zwischenkörper Platz läßt, bewiesen.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde das System Bromsäure-Bromwasserstoffsäure-Phenol in wässriger Lösung untersucht und festgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion  $\text{BrO}_3' + 2 \text{Br}' + 3 \text{H}' \rightarrow 3 \text{HBrO}$  mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Sie ist ein Teilvorgang der bei Abwesenheit von Phenol stattfindenden Reaktion  $\text{BrO}_3' + 5 \text{Br}' + 6 \text{H}' \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Dies geht daraus hervor, daß in beiden Fällen der Vorgang  $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + 2 \text{H}' \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$  die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Es ist nicht nur das Zeitgesetz dasselbe, sondern auch der Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Desgleichen wurde festgestellt, was bis nun nicht sicher war, daß wirklich die Reaktion  $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + 2 \text{H}' \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$  und nicht eine ihr folgende die geschwindigkeitsbestimmende ist.

2. Zwischen Bromsäure und Phenol findet eine direkte Oxydations-Reduktions-Reaktion statt nach dem Zeitgesetz 
$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = \kappa [\text{BrO}_3'] [\text{Phenol}] [\text{H}]^2.$$
 Der Zahlenwert der Konstanten  $\kappa$  ist bei  $25^\circ \text{C}$  zu  $3 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$  gefunden worden. Diese Reaktion verläuft über den Zwischenkörper  $\text{HBrO}_2$ , durch den sie bei Gegenwart von  $\text{HBr}$  mit der ersten gekoppelt wird.