

# Kinetik der Halogenat-Halogenid-Reaktionen in schwerem Wasser

Von

E. ABEL und F. FABIAN

korr. Mitglied d. Akad.  
d. Wissenschaften

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. 11. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 12. 1937)

Kinetik unter Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium vermag unter Umständen einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewähren. In diesem Sinne wird die Kinetik von  $\text{BrO}_3' + \text{Br}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{J}'$  und von  $\text{JO}_3' + \text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $(\text{Cl}')$  in schwerem Wasser verfolgt. Die Ergebnisse werden diskutiert.

## Einleitung.

Theoretische Überlegungen<sup>1</sup> und experimentelle Ergebnisse<sup>2</sup> dürften der nachfolgenden Behauptung erheblichen Gültigkeitsbereich sichern: *Im allgemeinen* ist bei Ersatz von leichtem durch schweren Wasserstoff *primäre* Folge *Erniedrigung* der reinen partiellen Umsatzgeschwindigkeit der reagierenden Partner; der — scheinbar — entgegengesetzte Effekt, *Erhöhung* der Brutto-

<sup>1</sup> M. POLANYI, Nature **132** (1933) 819; **133** (1934) 26 (vgl. auch E. CREMER u. M. POLANYI, Z. physik. Chem. B **19** (1932) 443). — C. E. H. BAWN u. G. OGDEN, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 432. — K. F. BONHOEFFER (M. POLANYI), Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. — E. A. MOELWYN-HUGHES, Z. physik. Chem. B **26** (1934) 272. — E. W. R. STEADIE, Z. physik. Chem. B **27** (1934) 6. — E. ABEL, O. REDLICH u. W. STRICKS, Naturwiss. **22** (1934) 525; Mh. Chem. **65** (1935) 380. — J. C. HORNEL u. J. A. V. BUTLER, J. chem. Soc. London **1936**, 1361. — F. SALZER u. K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. A **175** (1936) 304. — K. F. BONHOEFFER u. O. REITZ, Z. physik. Chem. A **179** (1937) 135. — K. WIRTZ, Z. Elektrochem. **43** (1937) 660, 662. — C. DRUCKER, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 660.

<sup>2</sup> Reaktionen in *Lösung* (vgl. z. B. auch L. FARKAS, Naturwiss. **22** (1934) 640, 658. — H. SUSS, Österr. Chem. Ztg. **40** (1937) 239):

Geschwindigkeitserniedrigung: Mutarotation der Glukose<sup>a</sup>. „Neutralisation“ von Pseudosäuren (Nitroathan)<sup>b</sup>. Enzymatische Rohrzuckerinversion<sup>c</sup>. Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds<sup>d</sup>. Bromierung von Nitromethan<sup>e</sup>. Isomerisation ungesättigter Nitrile<sup>f</sup>. Bromierung von Ketonen<sup>g</sup>. Zersetzung von Nitramid<sup>h</sup>. Aluminiumkarbid + Wasser<sup>i</sup>. Alkoholische Gärung<sup>j</sup>. Fermentative Spaltung von Glukosiden mit hoher Fermentaffinität<sup>k</sup>. Hydrolytischer Zerfall von Monochloracetat in neutraler Lösung<sup>l</sup>.

Geschwindigkeitserhöhung: Rohrzuckerinversion (katalysiert durch  $\text{H}^+$ -( $\text{D}^-$ ) Ion)<sup>m</sup>. Hydrolyse von Estern (Methyl-Äthylacetat, Orthoameisensäureäthylester)<sup>n</sup>. (Saure) Hydrolyse von Acetal<sup>o</sup>. Alkalische Spaltung von Diazetonalkohol<sup>p</sup>.

geschwindigkeit, ist im allgemeinen eine *sekundäre* Folge der Konkurrenz primär erniedrigter Partialgeschwindigkeiten.

Einer solchen Konkurrenz entstammt nun prinzipiell *jede Reaktionsgeschwindigkeit*,

Hydrolytischer Zerfall von Monochloracetat in alkalischer Lösung<sup>q</sup>. Diazoessigesterkatalyse<sup>r</sup>. Fermentative Spaltung von Glukosiden mit geringer Fermentaffinität<sup>s</sup>. Saure Spaltung von Salicin<sup>t</sup>. Veresterungsgeschwindigkeit von Benzoesäure in wäßriger aethylalkoholischer Salzsäure<sup>u</sup>. Bromierung von Aceton<sup>v</sup>.

Etwa *gleiche* Geschwindigkeit: Verhalten unimolekularer Schichten (Hydrolyse von Palmitylchlorid, Triolein)<sup>v</sup>. Glykolyse<sup>w</sup>.

Bei (homogenen und heterogenen) *Gasreaktionen* scheint bisher *keine* Geschwindigkeitserhöhung beobachtet worden zu sein. Es seien u. a. genannt:

Geschwindigkeitserniedrigung: Photochemische Chlorwasserstoffbildung<sup>x</sup>. Thermische Bromwasserstoffbildung<sup>y</sup>. Desorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff aus Adsorptionsschicht (Vergleich der Reaktionen  $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$  und  $pH_2 \rightarrow oH_2$ )<sup>z</sup>. Wasserbildung<sup>a</sup>. Hg-sensibilisierte Wasserbildung (in gewissem Intervall)<sup>β</sup>.  $CuO + H_2(D_2)$ <sup>γ</sup>. Hydrierung von  $O_2$  und  $N_2O$  an Ni<sup>δ</sup>. Aethylenhydrierung an Cu<sup>e</sup>.  $Na + HCl(DCl)$ <sup>ζ</sup>. Biologische Prozesse<sup>η</sup>.

Etwa *gleiche* Geschwindigkeit: Hg-sensibilisierte Wasserbildung (in gewissem Intervall)<sup>β</sup>.  $N_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $CuO + H(D)$ <sup>γ</sup>. Aethylenhydrierung an Ni<sup>θ</sup>.

a E. PASCU, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 5056; **56** (1934) 745. — W. H. HAMILL u. V. K. LA MER, J. chem. Physics **2** (1934) 891. — E. A. MOELWYN-HUGHES, R. KLAR u. K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. A **169** (1934) 113. — E. A. MOELWYN-HUGHES, l. c. — K. F. BONHOEFFER, l. c. — W. H. HAMILL u. V. K. LA MER, J. chem. Physics **4** (1936) 144, 294, 395; vgl. auch E. SALZER u. K. F. BONHOEFFER, l. c.

b W. F. K. WYNNE-JONES, J. chem. Physics **2** (1934) 381.

c E. W. R. STEACIE, l. c.; vgl. unten (m).

d E. ABEL, O. REDLICH u. W. STRICKS, l. c.

e O. REITZ, Z. physik. Chem. A **176** (1936) 363; Z. Elektrochem. **42** (1936) 582.

f CH. K. INGOLD, E. DE SALAS u. CH. L. WILSON, J. chem. Soc. London **1936**, 1328.

g CH. L. WILSON, J. chem. Soc. London **1936**, 1550.

h J. GREENSPAN, V. K. LA MER u. S. LIOTTA, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1606.

i R. M. BARRER, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 486.

j E. PASCU, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 245. — O. REITZ, Z. physik. Chem. A **175** (1936) 257.

k K. F. BONHOEFFER u. F. SALZER, l. c.; Naturwiss. **23** (1935) 867; vgl. unten (s).

l O. REITZ, Z. physik. Chem. A **177** (1936) 85; vgl. unten (q).

m E. A. MOELWYN-HUGHES u. K. F. BONHOEFFER, Naturwiss. **22** (1934) 174. — K. F. BONHOEFFER, l. c. — E. A. MOELWYN-HUGHES, l. c. — PH. GROSS, H. STEINER u. H. SUESS, Naturwiss. **22** (1934) 662; Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. — W. H. HAMILL u. V. K. LA MER, l. c.; vgl. oben (c).

$$v = k(c) - k'(c') = k(c)(1 - \rho)^3,$$

so daß auch in diesem einfachsten Falle der Identität von Brutto- und Nettovorgang der primäre Effekt des H → D-Ersatzes verdeckt sein kann. Werden, wie vorhin, die dem gegenläufigen Partialumsatz ( $\rho < 1$ ) zugeordneten Größen „gestrichelt“ und bedeutet in leicht verständlicher Bezeichnung

$$\alpha = \frac{k_d}{k_h}, \quad \varepsilon = \frac{\alpha'}{\alpha}, \quad \varphi = \frac{v_d}{v_h},$$

*n* K. SCHWARZ, Anzeiger Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl. **71** (1934) 115. — J. C. HORNEL, Nature **135** (1935) 909. — J. C. HORNEL u. J. A. V. BUTLER, l. c. — W. F. K. WYNNE-JONES, Chem. Rev. **17** (1935) 115.

*o* J. C. HORNEL u. J. A. V. BUTLER, l. c.; vgl. auch W. C. C. ORR u. J. A. V. BUTLER, J. chem. Soc. London **1937**, 330. — W. F. K. WYNNE-JONES, l. c.

*p* J. C. HORNEL u. J. A. V. BUTLER, l. c.

*q* O. REITZ, l. c.; vgl. oben (*l*).

*r* PH. GROSS, H. STEINER u. F. KRAUSS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 877; vgl. auch Mikrochim. Acta **1** (1937) 86.

*s* K. F. BONHOEFFER u. E. SALZER, l. c.; vgl. oben (*k*).

*t* A. KAILAN u. H. HORNY, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 437.

*u* O. REITZ, Naturwiss. **24** (1936) 814; Z. physik. Chem. A **179** (1937) 119; Z. Elektrochem. **43** (1937) 659.

*v* A. H. HUGHES, G. YUDKIN, I. KEMP u. E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London **1934**, 1105.

*w* W. BRANDT, Klin. Wschr. **14** (1935) 1453.

*x* E. K. ROLLEFSON, J. chem. Physics **2** (1934) 144. — L. FARKAS u. A. FARKAS, Naturwiss. **22** (1934) 218.

*y* F. BACH, K. F. BONHOEFFER u. E. A. MOELWYN-HUGHES, Z. physik. Chem. B **27** (1934) 71. — K. F. BONHOEFFER, F. BACH (u. E. FAJANS), Z. physik. Chem. A **168** (1934) 313. — K. F. BONHOEFFER, l. c.

*z* K. F. BONHOEFFER (F. BACH) u. E. FAJANS, l. c. — K. F. BONHOEFFER, l. c.

*α* C. N. HINSHELWOOD, A. T. WILLIAMSON u. J. H. WOLFENDEN, Nature **133** (1934) 836.

*β* H. W. MELVILLE, Nature **133** (1934) 947. — N. G. EVANS, J. chem. Physics **2** (1934) 726; vgl. auch L. FARKAS, l. c.

*γ* H. W. MELVILLE, l. c.

*δ* H. W. MELVILLE, J. chem. Soc. London **1934**, 797.

*ε* R. N. PEASE u. A. WHEELER, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1144; vgl. unten (*θ*).

*ζ* C. E. H. BACON u. E. G. EVANS, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1392.

*η* Vgl. z. B. K. F. BONHOEFFER, l. c.; L. FARKAS, l. c.

*θ* A. FARKAS, L. FARKAS u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London A **146** (1934) 630; vgl. auch L. FARKAS, l. c.; s. oben (*ε*).

<sup>3</sup>  $\rho = \frac{k'(c')}{k(c)}$ ; die geklammerten Symbole mögen Konzentrationsfunktionen symbolisieren.

so erhält man diesfalls für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit D und H

$$\varphi = \alpha \frac{1 - \varepsilon \rho}{1 - \rho};$$

man erkennt, daß

$$\varphi < 1,$$

wenn

$$\varepsilon \geq 1^4$$

oder wenn

$$\varepsilon < 1, \quad 0 < \rho < \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha'}^5;$$

hingegen

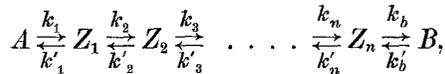
$$\varphi > 1 \text{ (Geschwindigkeitssteigerung),}$$

wenn

$$\varepsilon < 1, \quad \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha'} < \rho < 1^6,$$

welch' letztgenannte  $\rho$ -Beziehung umso „leichter“ erfüllt sein wird, je benachbarter der Reaktionsverlauf der Gleichgewichtslage ( $\rho=1$ ) ist.

Schalten sich zwischen Ausgangs- ( $A$ ) und Endstoff ( $B$ )  $n$  Zwischenstoffe  $Z_1, Z_2 \dots Z_n$  ein:



so ist, wie man leicht berechnet, im Falle des (praktischen) Bestandes der Bruttoreaktion  $A=B$ , also der (praktischen) Stationarität ( $s$ ) aller Zwischenstoffe  $Z$  (der Einfachheit halber durchwegs — tatsächliche oder praktische — Monomolarität vorausgesetzt)<sup>7</sup>:

$$v = k_b [Z_n]_s - k'_b [B],$$

$$[Z_n]_s = \frac{K[A] + k'_b L [B]}{1 + k_b L}$$

$$K = K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{j=1}^n K_j^8$$

$$L = \frac{1}{k_1} \prod_{j=1}^n K_j + \frac{1}{k_2} \prod_{j=2}^n K_j + \dots + \frac{1}{k_{n-1}} \prod_{j=n-1}^n K_j + \frac{1}{k_n} K_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i} \prod_{j=i}^n K_j,$$

so daß  $\varphi (\geq 1)$  eine recht undurchsichtig geformte, auch von dem Betrage der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten abhängige

<sup>4</sup>  $\varphi \geq \alpha$ ; Reaktionsumkehr ( $\varphi < 0$ ) tritt ein, wenn  $1 > \rho > \frac{1}{\varepsilon}$ .

<sup>5</sup>  $\alpha < \varphi < 1$ .

<sup>6</sup> Sonderfall:  $\varepsilon < 1, \rho = \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha'}, \varphi = 1$ .

<sup>7</sup> Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche, runde Klammerung analytische Konzentration.

<sup>8</sup>  $K_j = \frac{k_j}{k'_j}$ , also die Konstante des Gleichgewichtes zwischen  $Z_{j-1}$  und  $Z_j$ , bzw. zwischen  $A$  und  $Z_1$ .

Größe wird. Erst bei Zutreffen von

$$k'_b L[B] \ll K[A], \quad k_b L \ll 1,$$

also insbesondere wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten der  $B$  unmittelbar betreffenden Reaktionslinien klein sind gegenüber den sonstigen Geschwindigkeitskoeffizienten, so daß für sämtliche Zwischenstoffe  $Z$  ihr Stationaritätsniveau ( $s$ ) (praktisch) zum Gleichgewichtsniveau ( $g$ ) im Bezug auf alle „vorausgehenden“ Partner entartet, wird

$$[Z_n]_s = [Z_n]_g = [A] \prod_{j=1}^n K_j,$$

und mithin, sofern weiterhin  $k'_b[B] \ll k_b[Z_n]_g$ , also insbesondere sofern im  $Z_n \rightarrow B$ -Umsatz die Gegenreaktion (praktisch) verschwindet,

$$v = k_b [A] \prod_{j=1}^n K_j \text{ } ^9.$$

Somit folgt in diesem — besonders häufigen und daher wichtigen — Fall des Bestandes von „Vorgleichgewichten“ für das Geschwindigkeitsverhältnis  $\varphi$  bei Ersatz von  $H$  durch  $D$  ( $K_d = K_h \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{1}{\varepsilon} K_h$ ):

$$\varphi = \frac{v_d}{v_h} = \frac{\alpha_b}{\prod_{j=1}^n \varepsilon_j},$$

$$\text{also } \varphi \geq 1, \text{ je nachdem } \prod_{j=1}^n \varepsilon_j \left( = \frac{\prod_{j=1}^n \alpha'}{\prod_{j=1}^n \alpha} \right) \leq \alpha_b.$$

Da  $\alpha_b < 1$ <sup>10</sup>, so ist notwendige (aber nicht hinreichende) Voraussetzung für — uns hier in erster Reihe interessierende — *Steigerung* der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\prod_{j=1}^n \varepsilon_j < 1.$$

Was die numerischen Beträge der — natürlich reaktions-spezifischen — Koeffizienten betrifft, so kann in wäßrigen Lösungen, die hier allein in Betracht gezogen seien, zunächst auf

<sup>9</sup>  $k_b$  ist diesfalls der Geschwindigkeitskoeffizient der sogenannten „geschwindigkeitsbestimmenden“ Reaktion, wiewohl dieser Ausdruck insofern mißverständlich sein mag, als innerhalb einer stationärer Reaktionslinie sämtlichen hintereinander geschalteten Reaktionen notwendig die gleiche Geschwindigkeit zukommt, also keine vor den übrigen bevorzugt ist; lediglich der *Abstand* vom Gleichgewicht bei Stationaritätseinstellung hebt die eine Reaktion gegenüber den anderen hervor.

<sup>10</sup> Vgl. S. 153.

die Ausführungen von O. HALPERN<sup>11</sup> verwiesen werden, die zumindest<sup>12</sup> in Teilergebnissen den Tatsachen gerecht werden: Bei Bildung schwacher Säure aus H<sup>-</sup>(D<sup>-</sup>)-Ion (bzw. seinem Anlagerungskomplex an H<sub>2</sub>O(D<sub>2</sub>O)) und Säurerest wird in der Regel  $\epsilon < 1$  sein; weiterhin mag man kaum in der Annahme fehlgehen, daß die Verhältnisse der gleichen Sachlage  $\epsilon < 1$  günstig sein dürften, wenn die Reaktion zu Spaltung einer Wasserstoff-(Deuterium-)Verbindung unter Bildung von Bruchstücken führt, die an auszutauschendem Wasserstoff (Deuterium) relativ zum Gehalt der Ausgangsverbindung angereichert sind.

Die Untersuchung der Kinetik der Halogenat-Halogenid-Reaktionen in schwerem Wasser haben wir in Angriff genommen, nicht nur um die Geschwindigkeit einiger wichtiger anorganischer Reaktionen<sup>13</sup> in D<sub>2</sub>O zu ermitteln, sondern insbesondere auch um zu versuchen, ob auf dem oben dargelegten Wege zur Frage nach dem Bestande vorgelagerter Gleichgewichte Stellung genommen werden kann, eine Frage, die in Hinblick auf die Polymolarität dieser Kinetik bekanntlich vielfach erörtert worden ist<sup>14</sup>.

### Versuchsdurchführung; Versuchsberechnung.

Das Arbeiten mit schwerem Wasser bedingte naturgemäß die Benützung mikrochemischer Methodik. Diese hinwiederum schien uns zur Sicherstellung der Ergebnisse die Durchführung jeweils unter genau gleichen Verhältnissen angestellter Vergleichsversuche mit leichtem Wasser notwendig zu machen. Über die verwendeten mikrochemischen Behelfe wurde bereits an anderer Stelle<sup>15</sup> berichtet. Das Reaktionsvolumen betrug in der Regel etwa 1 cm<sup>3</sup>, gelegentlich 0,25 und 2 cm<sup>3</sup>, die jeweilige Entnahme rund 0,1 cm<sup>3</sup>. Die Herstellung der bezüglichen Reaktionslösungen (mit Hilfe der SCHWARZschen Mikrobürette<sup>16</sup>) machte eine gewisse Verdünnung des schweren Wassers (bezogen von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof Aktieselskab, Oslo; über KMnO<sub>4</sub> in ausge-dämpften Jenaer Glaskolben im Vakuum doppelt destilliert) un-

<sup>11</sup> O. HALPERN, l. c.

<sup>12</sup> Vgl. S. 153, Anm. 1.

<sup>13</sup> Merkwürdigerweise scheint, abgesehen von der Jodionenkatalyse des D<sub>2</sub>O (E. ABEL, O. REDLICH, W. STRICKS, l. c.), noch keine rein anorganische Reaktion in schwerem Wasser kinetisch untersucht worden zu sein.

<sup>14</sup> Siehe insbesondere A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232; daselbst ausführliche Literatur.

<sup>15</sup> E. ABEL u. F. FABIAN, Mikrochim. Acta **1** (1937) 43.

<sup>16</sup> K. SCHWARZ, Mikrochemie **13** (1933) 1; **18** (1935) 106, 309.

vermeidlich, die jedoch tunlichst eingeschränkt wurde; der durchschnittliche Gehalt an  $D_2O$  in unseren Reaktionssystemen betrug 91%. Die Zeitmessung erfolgte vom Zeitpunkt der Vereinigung aller Partneranteile bis zu dem Momente der Probeentnahme; es wurde darauf geachtet, daß jener Partner zu Reaktionsauslösung diente, dessen Konzentrationsveränderung während der — sehr kurzen — Zuflußzeit sich möglichst wenig auswirken konnte. Für sehr rasche Durchführung aller bis zur (Mikro-)Titration erforderlichen Maßnahmen wurde besonders Sorge getragen. Hinsichtlich der Reaktionsverfolgung erwies es sich als günstiger<sup>17</sup>, an Stelle des jeweils ausgeschiedenen Halogens das jeweils restliche Halogenat zu bestimmen; zu diesem Behufe wurden die Lösungen unter Schüttelung der l. c. beschriebenen Gefäßchen mit reinstem Tetrachlorkohlenstoff<sup>18</sup> dauernd ausgeschüttelt, wobei sich für die jeweiligen Entnahmen die daselbst beschriebene Pipettenform sehr gut bewährte. Unter Einem erzielte man auf diese Weise den Vorteil der Ausschaltung der die Berechnung recht komplizierenden Halogen-Halogenid-Anlagerung. Die Bestimmung des Halogenats erfolgte an Hand seiner Zersetzung im Wege von wahlweise zugefügtem  $H'$ ,  $J'$ <sup>19</sup>,  $JO_3'$ <sup>20</sup> unter solcher Bemessung dieser Zusätze, daß praktisch momentan quantitative Halogenausscheidung gewährleistet war. In den — nicht sehr zahlreichen — Fällen, in denen wir den Reaktionsfortschritt an Hand des ausgeschiedenen Halogens verfolgten, wurde der genannten Komplikation durch graphische Bestimmung der Neigung der (nun von der Linearität notwendig abweichenden)  $\Phi$ -Kurve (vgl. weiter unten) für  $t=0$  ausgewichen; Berücksichtigung des Anlagerungsgleichgewichtes in der Form  $[X'] = \beta_m(X')$  führt natürlich gleichfalls zum Ziele<sup>21</sup>.

Die Reagenzien waren durchwegs reinsten Herkunft (MERCK; pro analysi). Wo nichts anderes bemerkt, entstammten die  $H'$ -( $D'$ )-

<sup>17</sup> Bei schnellem Reaktionsverlauf, etwa bei  $JO_3' + J'$ , ist in Hinblick auf die erforderliche Reaktionsstoppung eine andere Methode überhaupt kaum durchführbar.

<sup>18</sup>  $CS_2$  bewährte sich nicht; vgl. A. A. JAKOWKIN, Z. physik. Chem. 20 (1896) 19.

<sup>19</sup> In Form eines Körnchens von festem KJ.

<sup>20</sup> Voraussetzung: Stöchiometrie zwischen Halogenat und zumindest *einem* seiner Partner; hiedurch wird an zusätzlichem  $H'$  und  $J'$  gespart und störende Nachbläuung während der Titration (durch Luftzutritt) vermieden.

<sup>21</sup> Über diese Gleichgewichte in schwerem Wasser wird gesondert berichtet werden.

Ionen dem Zusatz von Perchlorsäure, wodurch — wie natürlich auch bei Gegenwart von Salzsäure — Identität der tatsächlichen und analytischen  $H^+(D^-)$ -Ionenkonzentration erreicht wird<sup>22</sup>; bei Gegenwart von Schwefelsäure ist  $[H^+] = \alpha_m(H^+)$ , wo  $\alpha_m$ , über das Reaktionsausmaß gemittelt, sich aus der Dissoziationskonstante der Schwefelsäure ergibt. Die Säuretiteration erfolgte jodometrisch über Thiosulfat. Versuchstemperatur 25°. Gegenstand der Messungen sollte möglichst sorgfältige Bestimmung der Lage der Geschwindigkeitskoeffizienten in schwerem ( $k_d$ ) gegenüber jenen in leichtem ( $k_l$ ) Wasser sein, nicht aber die Festlegung der Kinetik an sich, die, in  $H_2O$  wohlbekannt, durch Ersatz von H durch D naturgemäß nicht geändert wird; eine weite Variation der Konzentrationen lag daher nicht in unserer Absicht.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten bedienten wir uns, um allfällige Unebenheiten von Einzelbestimmungen zu umgehen, der graphischen Methode. Sind  $a, b, c$  (Äquivalente/L), die (analytischen) Konzentrationen von Halogenat, Halogenid,  $H^+(D^-)$ ,  $x$  die der Zeit  $t$  (Min.) zugeordnete Abnahme (Äquivalente/L) des Halogenats, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-\lambda x)^\mu (c-x)^2 = k\lambda^\mu (a-x)(\bar{b}-x)^\mu (c-x)^2 = \alpha f(x),$$

wo  $\bar{b} = \frac{b}{\lambda}$ ,  $\lambda$  und  $\mu$  der nachfolgenden kleinen Zusammenstellung zu entnehmen ist und in  $\alpha$  auch jene Partnerkonzentrationen mit eingeschlossen seien, für die, sofern im Überschuß vorhanden, eine über den Reaktionsbereich erstreckte Mittelbildung ( $m$ ) angingig erscheint.

Halogenid \ Halogenat	Cl'		Br'		J'	
	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$
BrO <sub>3</sub> '	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{5}{6}$	1	1	1
JO <sub>3</sub> '	$\frac{5}{6}$	2	$\frac{5}{6}$	2	$\frac{5}{6}$	2

Mithin

$$\int \frac{dx}{f(x)} = \alpha t + C' = F(x) + C''$$

$$\alpha = \frac{dF(x)}{dt} = \frac{d \left| F(x) \right|_{t=0}^t}{dt} = \frac{d \left| F(x) \right|_{t'=0}^{t' (=t-t^*)}}{dt};$$

<sup>22</sup> Von der Wirkungslosigkeit des  $ClO_4^-$ -Ions überzeugten wir uns gesondert; vgl. übrigens H. A. YOUNG u. W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4284.

definieren wir schließlich, um jeweilige Zuordnung zum gleichen Ordinatenmaßstab zu ermöglichen,

$$\left| F(x) \right|_{t=0}^t \quad \text{bzw.} \quad \left| F(x) \right|_{t'=0}^{t'} = \Phi(x) \cdot \rho,$$

so wird

$$z = \frac{d\Phi(x)}{dt} \cdot \rho = \bar{z}\rho;$$

$\Phi(x)$ , gegen  $t$  bzw.  $t'$  aufgetragen, muß also eine durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgehende Gerade geben mit  $\bar{z}$  als Tangens ihres Neigungswinkels.

Aus  $\bar{z}$  berechnet sich  $k = \frac{\bar{z}}{\lambda^m} \rho$ , fallweise noch dividiert durch das entsprechende Produkt der — unter Ausscheidung der betreffenden Faktoren aus  $f(x)$  — praktisch konstanten, beziehungsweise lediglich gemittelten Konzentrationen, eventuell durch die (gleichfalls gemittelten) Faktoren, die die analytischen und tatsächlichen Konzentrationen verknüpfen.

Je nach den Versuchsbedingungen<sup>23</sup> gibt Integration nachfolgende Funktion für  $F(x)$ :

$$\text{ad I, 1, 1': } F(x) = \frac{1}{a-x}$$

$$\text{ad II : } F(x) = A \ln(a-x) + B \ln(\bar{b}-x) + C_1 \ln(c-x) + \frac{C_2}{a-x}$$

$$A = \frac{1}{(a-\bar{b})(a-c)^2}; \quad B = -\frac{1}{(a-\bar{b})(\bar{b}-c)^2};$$

$$C_1 = \frac{a+\bar{b}-2c}{(a-c)^2(\bar{b}-c)^2}; \quad C_2 = \frac{1}{(a-c)(\bar{b}-c)}$$

$$\text{ad V, V', VI, 3, 3', 4, 5: } F(x) = \frac{1}{3(a-x)^3}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{ad XII, XIII, XIV, 8, 9, 10,} \\ \text{10', 12, 12', 13, 13', 14, 14':} \end{array} \right\} F(x) = \frac{1}{2(a-x)^2}$$

$$\text{ad XI, 6, 7, 11: } F(x) = -\frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a-x}{\bar{b}-x} + \frac{1}{(a-\bar{b})(\bar{b}-x)}$$

$$\text{ad 15, 15', 15'': } F(x) = \frac{1}{4(a-x)^4}$$

Bei Gegenwart von *zwei* Halogeniden wirkt das unedlere als Katalysator (Konz.  $d$ ). Für den Fall  $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + \text{Cl}'$  lautet, sofern  $d=c$ , die Geschwindigkeitsgleichung

<sup>23</sup> Die Versuche mit  $\text{D}_2\text{O}$  sind mit römischen, die Vergleichsversuche mit  $\text{H}_2\text{O}$  mit arabischen Ziffern bezeichnet; Parallelversuche sind in den Tabellen und Figuren durch ' kenntlich gemacht.

Tabelle

Reaktion	Wasser	Vers. Nr.	Figur	10 <sup>3</sup> .						$j_0^{24}$	$\alpha_m$
				$a$	$b$	$\bar{b}$	$c$	$c_m$	$d$		
BrO <sub>3</sub> ' + Br'	D <sub>2</sub> O	I	1	10'0		10'0	48'9	45'4	—	0'12	—
	D <sub>2</sub> O	II	1	10'0	30'0		25'6		—	0'11	—
	H <sub>2</sub> O	1 1'	1	10'0		10'0	50'0	45'8	—	0'12	—
BrO <sub>3</sub> ' + Br' + Cl'	D <sub>2</sub> O	IV <sup>26</sup>	2	10'0	30'0		25'0		25'0	0'11	—
BrO <sub>3</sub> ' + J'	D <sub>2</sub> O	V V' <sup>27</sup>	3	10'0	10'0		10'0		—	0'042	—
	D <sub>2</sub> O	VI <sup>28</sup>	3	10'0	10'0		10'0		—	0'046	0'88 <sup>29</sup>
	H <sub>2</sub> O	3 <sup>27</sup> 3'	3	10'0	10'0		10'0		—	0'042	—
	H <sub>2</sub> O	4 <sup>28</sup>	3	10'0	10'0		10'0		—	0'046	0'88 <sup>29</sup>
	H <sub>2</sub> O	5 <sup>28</sup>	3	15'0	15'0		15'0		—	0'068	0'84 <sup>29</sup>
JO <sub>3</sub> ' + Br' <sup>31</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>32</sup>	XI	4	10'0	25'0		100'0	96'0	—	0'25	—
	D <sub>2</sub> O	XII	4	10'0		10'0	250'0	247'0	—	0'52	—
	D <sub>2</sub> O	XIII	4	10'0		10'0	600	600	—	1'2	—
	H <sub>2</sub> O	6	5	10'0	30'0		191'5	188'3	—	0'46	—
	H <sub>2</sub> O	9	6	10'0		10'0	250'0	247'0	—	0'52	—
	H <sub>2</sub> O	7	5	10'0	20'0		335	335	—	0'71	—
	H <sub>2</sub> O	10 10'	6	10'0		10'0	572	572	—	1'2	—
	H <sub>2</sub> O	8	5	6'0		6'0	950	950	—	1'9	—
JO <sub>3</sub> ' + J' <sup>33</sup>	H <sub>2</sub> O	15 15' 15''	7	10'0		10'0	10'0		—	0'004	—
							(AzD) (AzH)	(Az')	(AzD) <sub>m</sub> (AzH) <sub>m</sub>	(Az') <sub>m</sub>	$\frac{10^5 \cdot [D']_m}{[H']_m}$
	D <sub>2</sub> O	XIV XIV'	7	10'0		10'0	250	66'0	247	69'0	2'15
H <sub>2</sub> O	16	7	10'0		10'0	250	66'0	247	69'0	6'6	

<sup>24</sup> Anfängliche ionale Konzentration.

<sup>25</sup> Die Indizierung mit  $d$  und  $h$  erfolgt erst weiter unten bei Gegen-  
einanderhaltung der betreffenden Koeffizienten.

<sup>26</sup> Säure: HCl.  $k$  bezieht sich auf BrO<sub>3</sub>' + Br'; siehe S. 165, Anm. 39.

<sup>27</sup> Ohne Ausschüttelung;  $\bar{x}$  durch Extrapolation auf  $t=0$  bestimmt.  
Vgl. E. ABEL u. F. FABIAN, vorl. Mittlg., Öst. Chem.-Ztg. **40** (1937) 26.

<sup>28</sup> Säure: H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>. Ohne Ausschüttelung; bezüglich  $\bar{x}$  vgl. Anm. 27.

<sup>29</sup> Berechnet aus den Dissoziationsverhältnissen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (J. SHRAWDER  
u. I. A. COWPERTHWAIT, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2340; W. I. HAMER, J.  
Amer. chem. Soc. **56** (1934) 860).

<sup>30</sup> An Zuverlässigkeit hinter den sonstigen Werten zurückstehend.

<sup>31</sup> Da die Geschwindigkeitskoeffizienten für JO<sub>3</sub>' + Br' auch für H<sub>2</sub>O  
nicht bekannt waren (vgl. weiter unten), so war hier auch in dieser Hinsicht  
eine größere Versuchsreihe erforderlich.

<sup>32</sup> Gehalt an D<sub>2</sub>O ausnahmsweise 88%.

Nr. 1.

$\rho$	$t^*$	$t=40'$		$t=100'$		$t=180'$		$\bar{x} \cdot 10^3$	$k^{25}$
		$x \cdot 10^3$	$\Phi(x)$	$x \cdot 10^3$	$\Phi(x)$	$x \cdot 10^3$	$\Phi(x)$		
10 <sup>2</sup>	—	2'86	0'420	4'9*	0'92*	5'27	1'115	0'917	536
10 <sup>5</sup>	—	2'84	0'170	5'0*	0'45*	6'8*	0'81*	0'450	540
10 <sup>2</sup>	—	1'41	0'163	2'91'	0'410'	4'05*	0'72*	0'400	229.
10 <sup>5</sup>	—	3'3*	0'40*	6'0*	0'50*	7'5*	0'90*	0'50	600 <sup>26</sup>
10 <sup>6</sup>	—	2'5*	0'44	3'73	1'024	4'38	1'517	1'15	1'15 · 10 <sup>4</sup>
10 <sup>6</sup>	—	1'9*	0'315*	3'1*	0'67*	3'58	0'924	0'83	1'08 · 10 <sup>4</sup>
10 <sup>6</sup>	—	1'35*	0'17*	2'4*	0'42*	3'1*	0'71*	0'47	0'47 · 10 <sup>4</sup>
10 <sup>6</sup>	—	1'1*	0'15*	2'1*	0'355*	2'9*	0'58*	0'40	0'51 · 10 <sup>4</sup>
10 <sup>6</sup>	—	—	—	0'496	0'234	0'625	0'40	0'25	(0'37 · 10 <sup>4</sup> ) <sup>30</sup>
10 <sup>3</sup>	30'	2'0*	0'055*	4'1*	0'40*	5'27	0'835	0'584	915 <sup>32</sup>
10 <sup>4</sup>	—	1'6*	0'18*	2'7*	0'45*	3'7*	0'81*	0'455	1070
10 <sup>4</sup>	15'	5'1*	0'70*	6'4*	2'45*	7'1*	4'8*	2'92	1170
10 <sup>3</sup>	—	2'04	0'194	3'81	0'416	5'2*	0'77*	0'425	173
10 <sup>4</sup>	—	—	—	—	—	1'12*	0'136*	0'0835	197
10 <sup>3</sup>	—	3'00	0'720	5'05	1'590	6'60*	3'0*	1'67	214
10 <sup>4</sup>	20'	1'92	0'140	3'50	0'565	4'5*	1'05*	0'675	296
10 <sup>4</sup>	20'	1'54	0'560	2'37	1'850	3'0*	3'50*	2'23	356
10 <sup>12</sup>	—	4'04	1'72	5'57	6'25	6'03'	7'52'	5'7	8'2 · 10 <sup>10</sup>
				5'61'	6'40'				
10 <sup>4</sup>	—	2'58	0'410	4'13	0'950	5'00*	1'60*	0'90	28'0 · 10 <sup>10</sup>
10 <sup>4</sup>	—	2'34'	0'350'	4'10'	0'940'	5'00*	1'60*		
10 <sup>4</sup>	30'	2'75*	0'10*	4'1*	0'65*	5'32	1'405	0'93	3'1 · 10 <sup>10</sup>

<sup>33</sup> Die Schnelligkeit der  $\text{JO}_3' + \text{J}'$ -Reaktion in schwerem Wasser bedingte Zurückdrängung der  $\text{D}'$ -Ionen im Wege der Pufferung ( $\text{CH}_3\text{COOD} + \text{CH}_3\text{COO}'$ ;  $K_d = 0'6 \cdot 10^{-5}$  (25°; 90%  $\text{D}_2\text{O}$ ) (G. N. LEWIS u. PH. W. SCHUTZ, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 1913. — V. K. LA MER u. J. P. CHITTUM, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1642. — S. KORMAN u. V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1396; vgl. auch J. C. HORNELL u. I. A. V. BUTLER, l. c. — G. SCHWARZENBACH, A. EPPRECHT u. H. ERLERMAYER, Helv. chim. Acta 19 (1936) 1292; Naturwiss. 24 (1936) 714. —  $K_h = 1'84 \cdot 10^{-5}$  (25°), G. N. LEWIS u. PH. W. SCHUTZ, l. c.). Die Bemessung der Essigsäure geschah der Genauigkeit halber über Perchlorsäure  $+\text{CH}_3\text{COO}'$ ; infolgedessen war bei der großen Empfindlichkeit der Geschwindigkeit von der ionalen Konzentration in Acetatlösungen (vgl. E. ABEL u. F. STADLER, Z. physik. Chem. 122 (1926) 49) ein Vergleich mit Literaturangaben und daher eine unmittelbare Kontrolle unserer Arbeitsweise nicht möglich; letztere sollte durch die Versuche 15 (15') vermittelt werden (Säure :  $\text{HClO}_4$ ) bzw. durch 15'' (Säure :  $\text{HCl}$ , ohne daß sich dieser Wechsel der Säure irgend bemerkbar machte; vgl. weiter unten).

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)(c-x)^2 \left\{ \frac{5}{6} k(b-x) + k'c \right\}^{34},$$

die integriert zu dem gleichen Ausdruck führt wie ad II, unter Ersatz von  $\bar{b}$  durch  $\bar{b}^*$ :

$$\bar{b}^* = \bar{b} + \frac{6k'}{5k}c;$$

ist weiterhin [H'] ([D']) praktisch konstant ( $=c_m$ ), so vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\frac{1}{a-\bar{b}^*} \ln \frac{(a-x)\bar{b}^*}{(\bar{b}^*-x)a} = \frac{5}{6} k c_m^2 t,$$

und ist außerdem  $a = \bar{b}$ , zu

$$\ln \frac{(\bar{b}^*-x)a}{(a-x)\bar{b}^*} = k' c c_m^2 t.$$

### Versuche.

Tabelle 1 (S. 162 u. 163) gibt die Zusammenstellung der Versuche, soweit sie nach dem vorhin angegebenen Schema berechnet wurden. Die Reaktionsverfolgung geschah selbstverständlich jeweils innerhalb eines möglichst weiten Reaktionsausmaßes unter Einhaltung kurzer Zeitintervalle; in die Tabelle sind der Kürze halber<sup>35</sup> lediglich die den Zeiten  $t=40', 100', 180'$  zugeordneten<sup>36</sup>  $x$  und  $\mathcal{O}(x)$  eingetragen; ansonsten sei auf die umfänglichere graphische Darstellung<sup>37</sup> (Fig. 1–7)<sup>38</sup> verwiesen, die auch den Koeffizienten  $\bar{x}$  abzulesen gestattet.

<sup>34</sup> Entgegen allen sonstigen Literaturhinweisen findet J. HIRADE (Bull. chem. Soc. Japan 10 (1935) 97) für die Ordnung der  $\text{BrO}_3'\text{-Cl}'$ -Reaktion in bezug auf  $\text{Cl}'$  die Ordnung 2, ein Befund, der sicherlich recht unwahrscheinlich ist; auch numerisch stehen seine (nicht sehr zahlreichen) Angaben in Gegensatz zu jenen von A. SKRABAL (s. weiter unten) und unseren eigenen. Soweit ein Einblick möglich ist, dürften die von HIRADE ermittelten Geschwindigkeiten wesentlich niedrigeren Konzentrationen zuzuordnen sein als durch die angegebenen (Anfangs-) Gehalte zum Ausdruck kommt; auch sei bemerkt, daß seine Lösungen salpetersauer waren. Im übrigen stehen auch manche seiner sonstigen, die Reaktionen zwischen Halogenat und Halogenid betreffenden Angaben zu anderweitigen Ergebnissen in Widerspruch.

<sup>35</sup> Ausführliche Wiedergabe der Versuche in der Dissertation von F. FABIAN, Wien, Technische Hochschule.

<sup>36</sup> Behufs Zuordnung zu übereinstimmenden Zeiten mußte für die Darstellung in dieser Tabellenform teilweise interpoliert werden (\*).

<sup>37</sup> Die  $\text{D}_2\text{O}$ -Kurven sind ausgezogen, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Kurven gestrichelt.

<sup>38</sup> Fig. 2 enthält zum Vergleiche auch den zeitlichen Reaktionsverlauf bei Ersatz von  $\text{DCIO}_4$  (Vers. II) durch  $\text{DCl}$  (Vers. IV).

Zur Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k'$  für  $\text{BrO}_3' + \text{Cl}'$  wurde in Parallelversuchen zu I ( $\text{D}_2\text{O}$ ), bzw. zu 1, 1' ( $\text{H}_2\text{O}$ ) eine so reichliche Konzentration an  $\text{Cl}'$  (unter Ersatz von Perchlorsäure durch Salzsäure) zugefügt, daß die katalytische Wirkung von  $\text{Cl}'$  neben  $\text{Br}'$  (vgl. oben) deutlich in Erscheinung treten konnte; die Festlegung von  $k'$  erfolgte auf graphischem Wege unter Einsetzung der bezüglichen  $k$ -Werte aus I bzw. 1, 1' (Tabelle 2).

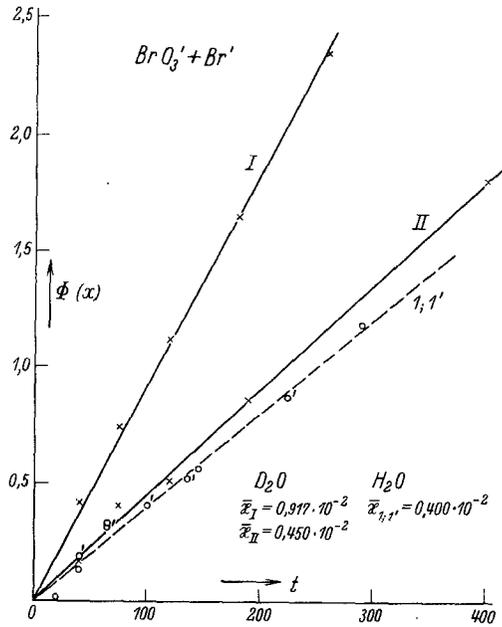
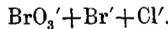


Fig. 1.

Tabelle 2.<sup>39</sup>



$a = \bar{b} = 0'01000; c = d = 0'0500$ .

Vers. III, III'. $\text{D}_2\text{O}$ .			Vers. 2. $\text{H}_2\text{O}$ .		
	$c_m = 0'0460$			$c_m = 0'0456$	
	$k_d = 536$ <sup>40</sup>			$k_h = 229$ <sup>41</sup>	
$t$	$x \cdot 10^3$	$k'_d$	$t$	$x \cdot 10^3$	$k'_h$
15	2'81	(135)	30	1'90	32'4
30	4'44	119	50	2'85	32'2
46	5'61	109	70	3'74	34'0
60	6'36	105	115	5'04	31'8
90	6'38'	105	310	7'95	31'2
105	7'44	97	485	8'85	(38'6)
120	7'89'	97			Mittel 32'1
	8'10	(90)			
Mittel 105					

<sup>39</sup> Gemäß dem Zahlenwerte  $k'/k$  vermag sich die  $\text{Cl}'$ -Gegenwart in Vers. IV (Tabelle 1) nur schwach auszuwirken (vgl. Fig. 2); immerhin ergab sich bei Berechnung von  $\Phi(x)$  unter Ersatz von  $\bar{b}$  durch  $\bar{b}^*$ , das ist in diesem Falle von 0'036 durch  $0'036 + \frac{6 \cdot 105}{5 \cdot 540} \cdot 0'025 (= 0'041)$  ein Zahlenwert für  $k$  (600), der dem Sollwert 540 (Vers. II, Tab. 1) hinreichend nahekommt.

<sup>40</sup> Siehe Tab. 1; Vers. I.

<sup>41</sup> Siehe Tab. 1, Vers. 1, 1'.

Einige Versuche in  $D_2O$  über  $BrO_3' + J' + D_2SO_4$  finden sich des weiteren noch in Tabelle 3 zusammengestellt mit Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_a$  unter Mittelung der Daten über das betreffende Reaktionsausmaß.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der  $JO_3' + Br'$ -Reaktion in  $H_2O$  steigt (vgl. Tab. 1) mit steigender ionaler Konzentration<sup>42</sup> er-

Tabelle 3.  
 $BrO_3' + J' (+D_2SO_4); D_2O.$

Nr.	10 <sup>8</sup> .				t	10 <sup>3</sup> .						j <sub>m</sub>	k <sub>a</sub> · 10 <sup>4</sup>
	a	b	c	[H'] <sub>0</sub>		x	[J'] <sub>t</sub>	[H'] <sub>t</sub>	(BrO <sub>3</sub> ') <sub>m</sub>	[J'] <sub>m</sub>	[H'] <sub>m</sub>		
VII		3'00		3'72	745	0'69	2'10	3'06	2'65	2'55	3'39	0'017	1'19
VIII	3'00		4'00	3'75	135	0'69	11'60	3'10	2'65	12'10	3'43	0'036	1'35
IX		12'60		3'75	460	1'22	10'90	2'59	2'39	11'75	3'17	0'036	0'95
X	30'1	5'02	4'87	4'54	60	1'20	3'34	3'42	29'5	4'18	3'98	0'085	1'03

heblich an, und zwar, wie Fig. 8 (S. 173) zeigt, mit letzterer in weitem Intervall etwa linear:  $j_k k_h = {}_0k_h + 140j$  mit  ${}_0k_h = 110$ , während in

$D_2O$  dieser ionale Einfluß prozentisch viel geringer ist, etwa darstellbar durch  $j_k k_a = {}_0k_a + 220j$  mit  ${}_0k_a = 900$ .

Dieser Sachverhalt erschwert den Einblick in die Geschwindigkeit der  $JO_3' + Cl'$ -Reaktion, sofern sich dieser neben jener von  $JO_3' + Br'$  (katalytisch; vgl. oben) bemerkbar machen soll; denn über eine solche Wirkung, die offenbar nur bei hoher  $Cl'$ -Konzentration zu beobachten wäre, super-

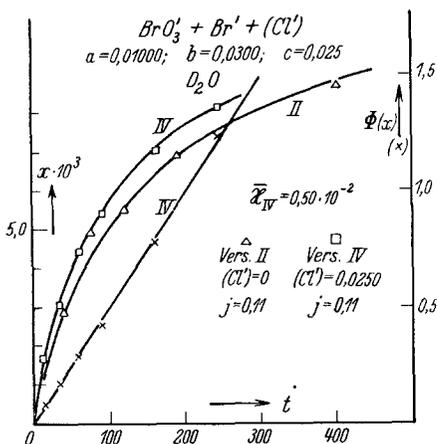


Fig. 2.

poniert sich der in gleicher Richtung liegende Einfluß der ionalen Konzentration. Immerhin läßt Tabelle 4, die — insbesondere in

<sup>42</sup> In Hinblick darauf, daß es sich uns in erster Linie um Vergleichswerte zwischen  $D_2O$  und  $H_2O$  handelte, sind wir lediglich bei der  $JO_3' + Br'$ -Reaktion der Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der ionalen Konzentration etwas näher nachgegangen, da hier auch für  $H_2O$  Zahlenwerte noch nicht vorlagen; vgl. Anmerkung 54.

Tabelle 4.  
H<sub>2</sub>O.

Vers. Nr.	Säure bzw. Zusammensetzung	Conc.	<i>j</i>	<i>k<sub>h</sub></i>
6	HClO <sub>4</sub>	0'19	0'46	173
11	HCl	0'19	0'46	172
10, 10'	HClO <sub>4</sub>	0'57	1'2	296
12, 12'	HClO <sub>4</sub>	0'57	1'36	315
	NaCl	0'10		
13, 13'	HClO <sub>4</sub>	0'57	1'56	315
	NaCl	0'20		
8	HClO <sub>4</sub>	0'97	1'9	356
14, 14'	HCl	0'97	1'9	490, 455

Zusammenhalt mit Fig. 8 — in keinem der Versuche — mit Ausnahme von 14, 14' <sup>43</sup>

— eine Cl'-Ionenkatalyse hervortreten läßt, eine obere Grenze des Geschwindigkeitskoeffizienten *k<sub>h</sub>'* der JO<sub>3</sub>' + Cl'-Umsetzung gewinnen: Setzt man die Differenz ( $\Delta k_h' \sim 100$ ) zwischen den Koeffizienten dieses letzteren (14, 14') und des Vergleichs-Versuches 8 (*b* = 0'005) zur Gänze auf Rechnung der Cl'-Katalyse, so wäre, da

$$\Delta k_h = \frac{k_h' c^2}{b^2},$$

$$k_h' = \frac{100 \cdot 0'005^2}{0'97^2} = 2'6 \cdot 10^{-3},$$

so daß *k<sub>h</sub>'* höchstens von der Größenordnung 10<sup>-3</sup> sein kann <sup>44</sup>. *k<sub>d</sub>'* ergäbe sich dann in Zusammenhang mit den sonstigen Ergebnissen schätzungsweise von der Größenordnung 10<sup>-2</sup>.

<sup>43</sup> In Fig. 8 nicht eingetragen.

<sup>44</sup> Diese Größenordnung ließe bei den übrigen Versuchen der Tabelle 4 den Cl'-Einfluß in der Tat nicht hervortreten, da dieser dort günstigstenfalls nur etwa 1% betrüge.

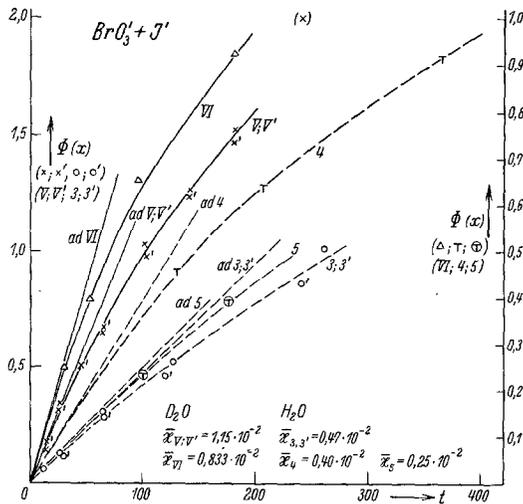


Fig. 3.

## Übersicht über die Ergebnisse. Schlußfolgerung.

Die nachfolgende Tabelle 5 gibt, in Zusammenhalt mit den Werten ( $k_h$ ) für leichtes Wasser <sup>45</sup>, eine Übersicht über die für schweres Wasser gewonnenen Beträge der Geschwindigkeitskoeff-

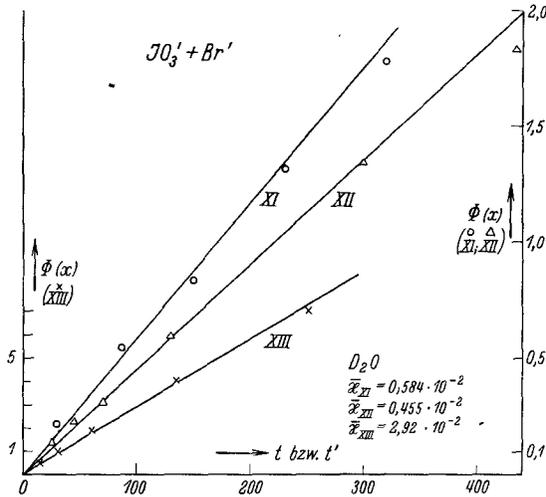


Fig. 4.

fizienten, wobei diese letzteren ( $k_d$ ), die sich auf durchschnittlich 91 %  $D_2O$  beziehen <sup>46</sup>, auf 100 % iges  $D_2O$  linear <sup>47</sup> umgerechnet wurden ( $\bar{k}_d$ ) <sup>48</sup>.

In der letzten Kolonne der Tabelle 5 ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Halogenat-Halogenid-Reaktionen in  $D_2O$  und  $H_2O$  eingetragen. Dieses Verhältnis  $\varphi \left( = \frac{\bar{k}_d}{k_h} \right)$  ist *durchwegs größer* — und zwar beträchtlich größer — als 1, die genannten Reaktionen gehen also *in schwerem Wasser erheblich schneller vor sich als in leichtem*. Des weiteren reihen sich die Koeffizientenverhältnisse recht deutlich in zwei Grup-

<sup>45</sup> Siehe, auch bezüglich der Literatur, insbesondere A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **30** (1924) 109; **40** (1934) 232; ferner **33** (1927) 42.

<sup>46</sup> Siehe S. 159.

<sup>47</sup> Abweichung von der Linearität (vgl. z. B. PH. GROSS u. A. WISCHIN, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 879. — PH. GROSS, H. STEINER u. H. SUBBS, l. c.) kommt bei so gelinder Extrapolation praktisch nicht in Betracht.

<sup>48</sup> Die Geschwindigkeitskoeffizienten beziehen sich durchwegs auf Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten; 25° C.

Tabelle 5.

Reaktion	Vers. Nr.	$k_d$		$\bar{k}_d$	Vers. Nr.	$k_h$			$\varphi \left( = \frac{\bar{k}_d}{k_h} \right)$			
		Einzelwerte	Mittel			A. u. F.		ältere Literatur				
						Einzelwerte	Mittel					
BrO <sub>3</sub> ' + Br'	I	536	538	570	1	229	240 ± 20 <sup>49</sup>	2·5				
	II	540			1'							
BrO <sub>3</sub> ' + Cl'	III	105		112	2	32	30 <sup>50</sup>	3·5				
	III'				2							
BrO <sub>3</sub> ' + J'	V, V'	1·15 · 10 <sup>4</sup>	11200	11800	3, 3'	0·47 · 10 <sup>4</sup> 0·51 · 10 <sup>4</sup>	4900	4900 <sup>51</sup>				
	VI	1·08 · 10 <sup>4</sup>			4							
	VII	1·19 · 10 <sup>4</sup>										
	VIII	1·35 · 10 <sup>4</sup>										
	IX	0·95 · 10 <sup>4</sup>										
	X	1·03 · 10 <sup>4</sup>										
JO <sub>3</sub> ' + Br'	$\frac{j}{0'25}$	XI	915 <sup>52</sup>	1020	—	145 <sup>53</sup>		7·0				
	$\frac{j}{0'50}$				XII				1070	9	197	5·4
	$\frac{j}{1'2}$				XIII				1170	10, 10'	296	4·0
JO <sub>3</sub> ' + Cl'				$\lesssim 10^{-2}$ <sup>55</sup>		$\lesssim 10^{-3}$ <sup>56</sup>	5·7					
JO <sub>3</sub> ' + J'	XIV XIV'	28 · 10 <sup>10</sup>		30·6 · 10 <sup>10</sup>	15 15' 15''	8·2 · 10 <sup>10</sup>	6·2 · 10 <sup>10</sup> <sup>58</sup>	10				
					16				3·1 · 10 <sup>10</sup>			

<sup>49</sup> W. JUDSON u. J. W. WALKER, J. chem. Soc. London 73 (1898) 410. — R. H. CLARK, J. physik. Chem. 10 (1906) 679. — A. SKRABAL u. S. R. WEBERITSCH, Mh. Chem. 36 (1915) 211. — A. L. TH. MOESVELD, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31 (1922) 195. — W. C. BRAY u. H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 51. — M. SCLAR u. L. C. RIESCH, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 667. — Insbesondere H. A. YOUNG u. W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4284. — Mit den in letzterer Arbeit mitgeteilten, auf experimentell wesentlich verschiedenem Wege (über H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gewonnenen Präzisionswerten stimmt unser Befund praktisch vollkommen überein (vgl. z. B. l. c., Vers. Nr. 21); unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , bei Gleichsetzung von  $\gamma_{DBr}$  mit

$$\gamma_{HBr} \text{ ergibt sich } \frac{\bar{k}_d}{\gamma_{DBr}^4} = 1260; \quad \frac{k_h}{\gamma_{HBr}^4} = 510.$$

<sup>50</sup> A. SKRABAL u. S. R. WEBERITSCH, l. c.

<sup>51</sup> W. OSTWALD, Z. physik. Chem. 2 (1888) 127. — W. MAYERHOFFER, Z. physik. Chem. 2 (1888) 585. — O. BURCHARD, Z. physik. Chem. 2 (1888) 796. — G. MAGNANINI, Gazz. chim. Ital. 20 (1890) 118. — A. A. NOYES bzw. A. A. NOYES

pen<sup>59</sup>, je nachdem sie sich auf  $\text{BrO}_3'$  oder auf  $\text{JO}_3'$  beziehen; die letztere Gruppe weist eine *größere* Reaktionsbeschleunigung<sup>60</sup> bei Ersatz von H durch D auf als die erstere.

Im Sinne der einleitenden Ausführungen läßt sich aus diesem Sachverhalt wohl mit erheblichem Grade an Zutrauen schließen, daß die aus der Kinetik sich ergebende Polymolarität der genannten Reaktionen *nicht* rein kinetisch als Ausdruck eines tatsächlichen Reaktionsumsatzes zu deuten ist, vielmehr durch *vorgelagerte Reaktionen von Zwischenstoffen* bedingt ist, wobei die „runde“ Ordnung in Bezug auf jeden der in die kinetischen Beziehungen eintretenden Partner dafür bürgt, daß diese Zwischenstufen nicht nur auf stationärem, sondern praktisch auf Gleichgewichtsniveau liegen<sup>61</sup>, ein Schluß also auf den Bestand von *Vergleichgewichten* bei den Halogenat-Halogenid-Reaktionen, der die in gleicher Richtung liegenden, viel diskutierten Annahmen und Überlegungen, die sich an dieses Problem geknüpft haben, von einer neuen, unabhängigen Seite her in willkommener Weise stützt.

u. W. O. SCOTT, Z. physik. Chem. **18** (1890) 118. — A. A. NOYES, Z. physik. Chem. **19** (1890) 599. — R. H. CLARK, l. c.

<sup>52</sup> Vgl. Anm. 32.

<sup>53</sup> Extrapoliert.

<sup>54</sup> Für den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_h$  der  $\text{JO}_3' + \text{Br}'$ -Reaktion lagen Angaben bisher nicht vor. Der von A. SKRABAL (Z. Elektrochem. **30** (1924) 109) aus der LANDOLTSCHEN Reaktion errechnete Wert von 6600 ist, wie Kollege SKRABAL freundlicherweise brieflich zustimmt, dadurch verfälscht, daß eine der unvermeidlich spurenweisen Gegenwart von  $\text{J}'$ -Ionen (Größenordnung  $10^{-6}$ ) zuzuschreibende Reaktionsbeschleunigung auf Rechnung zugefügter  $\text{Br}'$ -Ionen gesetzt wurde.

<sup>55</sup> Geschätzt; siehe S. 167.

<sup>56</sup> Hinsichtlich der Unsicherheit dieses Wertes, bewirkt durch Überlagerung verschiedentlichler Einfüße, vgl. S. 167.

<sup>57</sup> Vgl. vorstehende Anm. 54, sofern  $\text{Cl}'$  statt  $\text{Br}'$  gelesen wird.

<sup>58</sup> E. ABEL u. F. STADLER, l. c.; vgl. etwa S. 67, Tab. 6, Vers. 26 ( $j=0.004$ ;  $[\text{H}'] = 0.97$  ( $\text{H}'$ )).

<sup>59</sup> Zumal sofern man in Betracht zieht, daß  $\varphi$  für  $\text{BrO}_3' + \text{Cl}'$  aus leicht ersichtlichen Gründen an Genauigkeit gegenüber den übrigen  $\varphi$ -Werten wohl zurücksteht.

<sup>60</sup> Es dürften dies wohl die größten Geschwindigkeitsänderungen sein, die bisher bei Ersatz von H durch D festgestellt werden konnten.

<sup>61</sup> Und daß — in unserer Bezeichnungsweise — die weitere Bedingung  $k_b'[B] \ll k_p[Z_n]_g$  hier zutrifft. Die — stationäre — Reaktionslinie setzt sich übrigens hier über  $B$  hinaus fort, so daß  $B$  nicht Endstoff, sondern seinerseits wieder Zwischenstoff ist.

Nach den einleitenden Ausführungen wird diesfalls im allgemeinen zu bemerken sein, daß diese Vergleichsgewichte Reaktionen entstammen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten bei Ersatz von H durch D im Sinne der Bruttoreaktion relativ *weniger* erniedrigt werden als im *Gegensinne*, wobei diese Ungleichförmigkeit so weitgehend sei, daß sie den Einfluß des H → D-Ersatzes auf den Koeffizienten der geschwindigkeitsbestimmenden<sup>62</sup> Reaktion zu überkompensieren vermag. Im vorliegenden Falle wird, da die Bruttokinetik die entscheidende Rolle von H- bzw. D-Ion aufzeigt, im Sinne der angeführten Überlegungen wohl an Beteiligung dieses Ions (stöchiometrisch sogar in Zweifelszahl) an diesen Vergleichsgewichten, also an Bildung schwacher Säure(n) zu denken sein. Und wohl ebenso ungezwungen wird der Wechsel der Bruttokinetik beim Übergang von  $\text{BrO}_3'$  zu  $\text{JO}_3'$  ( $[\text{X}'] \rightarrow [\text{X}']^2$ ) mit einem Wechsel in der maßgeblichen *Anzahl* von Vergleichsgewichten in Zusammenhang gebracht werden dürfen, wobei im Wege der Produktenbildung eine vervielfachte Geschwindigkeitssteigerung zu resultieren vermag.

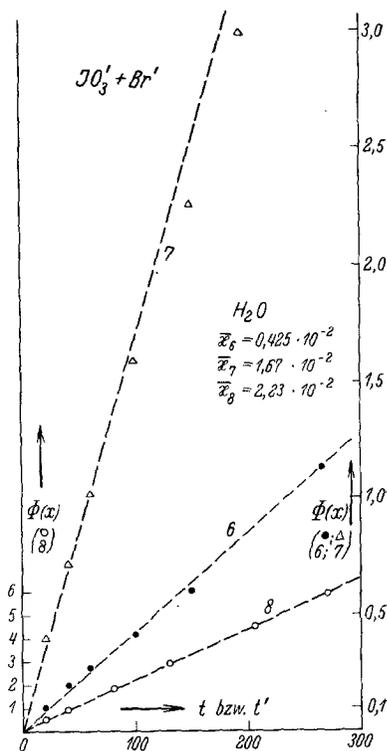
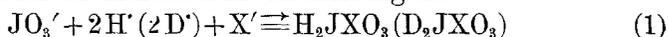


Fig. 5.

Dies ist nun aber in der Tat der Rahmen, der den Sachverhalt umfaßt, wie ihn insbesondere A. SKRABAL<sup>63</sup> und W. C. BRAY<sup>64</sup> in sehr plausibler und wohlgedachter Weise diskutiert haben: Demnach ist im wesentlichen bei  $\text{BrO}_3'$ -Umsatz der geschwindigkeitsbestimmenden<sup>62</sup> Reaktion das Gleichgewicht



bei  $\text{JO}_3'$ -Umsatz in Hintereinanderschaltung zu

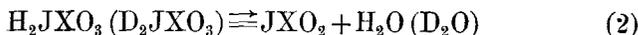


<sup>62</sup> Siehe S. 157, Anm. 9.

<sup>63</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232.

<sup>64</sup> W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3580.

außerdem das Gleichgewicht



vorgeschaltet. Im Anschluß an unsere Bezeichnungsweise wäre dann

$$\text{ad (1)} \quad \varphi \left( = \frac{\alpha_b}{\varepsilon_1} \right)^{65} > 1, \text{ so daß } \varepsilon_1 \left( = \frac{\alpha'_1}{\alpha_1} \right) < 1,$$

eine Beziehung, die in Hinblick auf den Charakter des Reaktions-

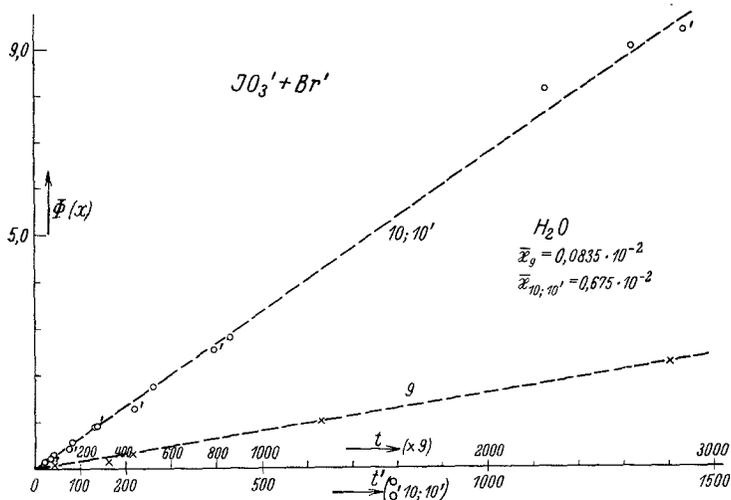


Fig. 6.

produktes als sicherlich sehr schwacher Säure<sup>66</sup> gewiß nahegelegt erscheint. Daß aber auch

$$\text{ad (2)} \quad \varepsilon_2 \left( = \frac{\alpha_2}{\alpha_3} \right) < 1,$$

so daß für eine bei  $\text{JO}_3'$  gegenüber  $\text{BrO}_3'$  noch erhöhte relative Geschwindigkeitssteigerung die Grundlage geschaffen wäre, weil dann das Geschwindigkeitsverhältnis

$$\varphi \left( = \frac{\alpha_b \alpha_1 \alpha_2}{\alpha'_1 \alpha'_2} = \frac{\alpha_b}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) > \frac{\alpha_b}{\varepsilon_1} \gg 1,$$

kann dahin ausgelegt werden, daß (2) Spaltung einer Wasserstoff-(Deuterium-)Verbindung unter Bildung eines Bruchstückes dar-

<sup>65</sup>  $\alpha_b$  ist das Verhältnis  $\frac{k_d}{k_h}$  für die vom Zwischenstoff ad (1), bzw. ad (2) ausgehende Reaktion.

<sup>66</sup> Ihre Bildung vollzieht sich hier allerdings unter gleichzeitiger Bildung ihres Säurerestes.

stellt, das erheblich H-(D)-reicher ist als die Ausgangsverbindung, wodurch sich der H→D-Ersatz im Reaktionsgesinnne entschei-

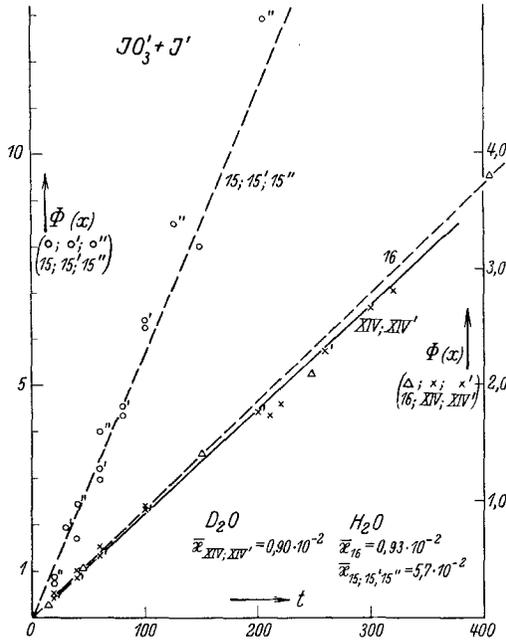


Fig. 7.

dender auswirken dürfte als im Reaktionssinne. So scheint denn aus der Untersuchung der Halogenat-Halogenid-Zersetzung in

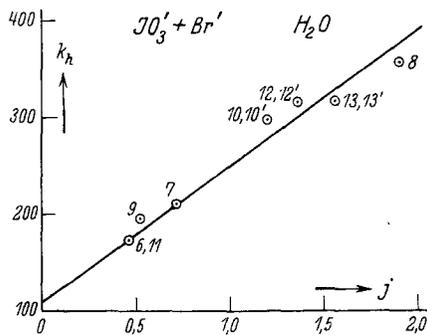


Fig. 8.

schwerem Wasser mancherlei Einsichtnahme in den Mechanismus dieser viel untersuchten Reaktionen zu erwachsen.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der Einfluß des Ersatzes von Wasserstoff durch Deuterium auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird diskutiert, und zwar

2. im besonderen das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle vorgelagerter Gleichgewichte.

3. Die Reaktionen  $\text{BrO}_3' + \text{Br}'$ ,  $\text{BrO}_3' + \text{Cl}'$ ,  $\text{BrO}_3' + \text{J}'$ ,  $\text{JO}_3' + \text{Br}'$ ,  $\text{JO}_3' + \text{J}'$ ,  $(\text{JO}_3' + \text{Cl}')$  werden in schwerem und leichtem Wasser auf mikrochemischem Wege kinetisch verfolgt.

4. Die Beträge der Geschwindigkeitskoeffizienten, unter denen jener für  $\text{JO}_3' + \text{Br}'$  bisher auch für leichtes Wasser nicht ermittelt war, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

5. Sämtliche Geschwindigkeitskoeffizienten erfahren — bei sonst gleichem Reaktionsmechanismus — in  $\text{D}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  eine bedeutende Steigerung; die Halogenat-Halogenid-Zersetzung geht also in schwerem Wasser bedeutend schneller vor sich als in leichtem.

6. Die relative Geschwindigkeitserhöhung bei Ersatz von H durch D ist für  $\text{JO}_3'$  erheblich größer als für  $\text{BrO}_3'$ .

7. Diese Ergebnisse werden im Sinne der ad 1 und 2 vermerkten theoretischen Ausführungen erörtert. Der in der neueren Literatur an erster Stelle diskutierte Mechanismus der Halogenat-Halogenid-Reaktionen erfährt durch sie eine beachtliche Stütze.

Die Ausführung vorstehender Untersuchung wurde durch Zuwendungen seitens des Verbandes der Freunde der Technischen Hochschule in Wien ermöglicht. Dem Verbande auch an dieser Stelle herzlichst zu danken, ist uns aufrichtiges Bedürfnis.