

C

Nr. 6091

Politechnika Warszawska

de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres
Mathématiques et Naturelles, Série A: Sciences Mathématiques
1928

Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer
Prozesse: VII. Über die Abspaltungsgeschwindigkeit
des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure
in wässrigen Lösungen

von

J. Zawidzki und W. Wyczalkowska

Cracovie
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1928

1928

BIBLIOTEKA

POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

~~C. 6091.~~



nr 287

Studja nad dynamiką chemiczną procesów autokatalitycznych: VII. O szybkości odszczepiania się bromowodoru od kwasu bromobursztynowego w wodnych roztworach. — Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: VII. Über die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen.

Mémoire

de M. JAN ZAWIDZKI m. t. † et M^{me} WANDA WYCZAŁKOWSKA,

présenté dans la séance du 8 Juin 1928.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Untersuchungsverfahren. — 3. Bestimmung der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung. — 4. Prüfung der Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung. — 5. Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes. — 6. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — 7. Prüfung der Konsequenzen der Geschwindigkeitsgleichung: a) Einfluß der Zusätze von Bromwasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit; b) Einfluß der Zusätze von Chlorwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit; c) Einfluß der Zusätze von Essigsäure auf die Reaktionsgeschw. — 8. Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Wasserstoffionen-Puffer. — 9. Der molekular-kinetische Mechanismus der Zersetzung der Brombernsteinsäure. — 10. Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze der Brombernsteinsäure: a) Zersetzungsgeschwindigkeit der sauren Salze; b) Zersetzungsgeschw. äquivalenter Gemenge von Brombernsteinsäure und ihre sauren Salze; c) Zersetzungsgeschw. der normalen Salze der Brombernsteinsäure; d) Zersetzungsgeschw. der normalen Salze der Brombernsteinsäure bei niederen Temperaturen. — 11. Einfluß der Halogenionen auf die Zersetzungsgeschw. der Brombernsteinsäure: a) Einfluß der Salpetersäure auf die Zersetzungsgeschw. der Brombernsteinsäure; b) Einfluß der Zusätze des Natriumbromids und des Kaliumbromids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure; c) Einfluß der Zusätze des Natriumchlorids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure. — 12. Allgemeine Schlußfolgerungen. — 13. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Einleitung.

In seiner „Systematik und Kinetik der autokatalytischen Reaktionen“¹⁾ halte eines von uns als zweiten Typus der einfach-auto-

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1916, 339—466.

BG03P/168-06

katalytischen Reaktionen derartige chemische Prozesse unterschieden, deren zeitlicher Verlauf durch das entstehende Reaktionsprodukt gehemmt wird.

Betrachtet man den allgemeinen Fall derartiger Prozesse, deren Chemismus durch die stöchiometrische Gleichung



dargestellt wird, und bezeichnet durch $(a-x)$ die jeweilige äquivalente molare Konzentration des Reaktionssubstrats A in dem Zeitpunkt t , durch x die äquivalente molare Konzentration des entstehenden Reaktionsprodukts B , das die hemmende Wirkung auf den Fortgang des genannten Prozesses ausübt, so wird die Geschwindigkeit dieses Prozesses durch die Differentialgleichung

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)^n}{x^m}$$

ausgedrückt.

Wird nun in obige Differentialgleichung (2) an Stelle der üblichen molaren Konzentration x die s. g. „relative Konzentration“ oder „Bruchkonzentration“ $x' = x/a$ eingeführt, indem man $x = ax'$ setzt, so ergibt sich für die Geschwindigkeit die dementsprechend modifizierte Differentialgleichung

$$(3) \quad \frac{dx'}{dt} = (k \cdot a^{n-m-1}) \cdot \frac{(1-x')^n}{x'^m},$$

in welcher die Anfangskonzentration (a) des Reaktionssubstrats in der Potenz $(n-m-1)$ nur als konstanter Faktor auftritt.

Betrachtet man jetzt den einfachsten Fall einer derartigen Reaktion der negativen Autokatalyse, deren Chemismus durch die stöchiometrische Gleichung



ausgedrückt wird, für die also die beiden Faktoren n und m gleich eins werden, so ergibt sich für ihre Geschwindigkeit die einfachere Differentialgleichung

$$(5) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{x'}$$

Aus der Diskussion dieser letzten Differentialgleichung folgt nun,

daß für den Grenzfall $x' = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit dieses Prozesses

$$(6) \quad \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=0} = \infty$$

unendlich groß wird, also die betrachtete Reaktion mit einer außerordentlich großen Geschwindigkeit ansetzt, die jedoch nach Bildung der ersten Spuren des Reaktionsprodukts (x') sehr schnell auf meßbare Werte zurückfällt.

Für den zweiten Grenzfall, nämlich $x' = 1.0$, ergibt sich nun

$$(7) \quad \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=1} = 0,$$

d. h. daß ihre Geschwindigkeit sich gegen Ende der Reaktion asymptotisch dem Nullwert nähert.

Wird also der zeitliche Verlauf eines derartigen Prozesses graphisch in einem rechtwinkeligem Koordinatensystem dargestellt, dessen Abszissen die Zeiten (t) und dessen Ordinaten die relativen Konzentrationen (x') bilden, so erhält man im allgemeinen Reaktionskurven, die im Koordinatenanfangspunkt die Ordinatenachse tangential berühren und in ihrem weiteren Verlauf sich asymptotisch der durch den Punkt $x' = 1$ gezogenen Parallele zur Abszissenachse nähern.

Integriert man Gleichung (5) und setzt in das erhaltene unbestimmte Integral die Bedingung ein, daß für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k_0 folgender Ausdruck:

$$(8) \quad k_0 = \frac{a}{t} \left(\ln \frac{1}{1-x'} - x' \right).$$

Aus dieser Gestalt des Integralausdruckes folgt nun, daß für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats, z. B. für $x' = 0.5$, zwischen den verschiedenen Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats $a = a_1, a_2, a_3 \dots$ und den Zeiten $t = t_1, t_2, t_3 \dots$, in denen jener Umwandlungsbetrag ($x' = 0.5$) erreicht wird, folgende Beziehung bestehen muß:

$$(9) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{ const.}$$

Diese Beziehung sagt nun aus, daß die Zeiten, in denen derselbe

Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats erreicht wird, den Anfangskonzentrationen dieses Reaktionssubstrats direkt proportional sind. Dies heißt mit anderen Worten, daß je geringer die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats wird, um so schneller der betreffende Prozeß verlaufen muß.

Obige funktionelle Beziehung (9) bildet das *kinetische Kennzeichen* (Charakteristikum) aller chemischen Vorgänge, deren Geschwindigkeitsgleichungen von der nullten Ordnung sind, also durch die allgemeinen Differentialgleichungen

$$(10) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1 - x')^n}{x'^n}$$

oder

$$(11) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{x'^n}{(1 - x')^n}$$

ausgedrückt werden. Sie gilt auch für den Grenzfall, daß $n = 0$ wird, also auch für diejenigen Prozesse, die mit der konstanten Geschwindigkeit

$$(12) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a}$$

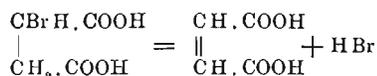
verlaufen.

In der bereits erwähnten eingehenden Abhandlung über „Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen“ hatte Zawidzki eine Reihe von chemischen Prozessen angegeben, deren zeitlicher Verlauf wahrscheinlich durch Geschwindigkeitsgleichungen des allgemeinen Typus

$$(13) \quad \frac{dx'}{dt} = k \cdot a^{n-m-1} \cdot \frac{(1 - x')^n}{x'^m}$$

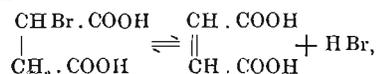
ausgedrückt wird. Die kinetischen Untersuchungen jener Prozesse, besonders in homogenen Systemen, waren leider nur fragmentarisch ausgeführt, so daß bis jetzt keine Bestimmtheit herrscht, ob die Geschwindigkeitsgleichungen des allgemeinen Typus (13) angenäherte Interpolationsausdrücke oder wirkliche Zeitgesetze darstellen. Da nun außerdem diese Geschwindigkeitsgleichungen in einem krassen Widerspruch zu dem allgemeingültigen Massenwirkungsgesetz zu stehen scheinen, das die Grundlage der ganzen chemischen Kinetik bildet, so schien es uns angezeigt, die Realität jener Geschwindigkeitsgleichungen der negativen Autokatalyse durch systematische kinetische Untersuchung einiger passender Beispiele zu begründen.

Wir haben in dieser Hinsicht unsere Aufmerksamkeit vor allem dem Prozeß der spontanen Bromwasserstoffabspaltung von der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen zugewendet, dessen Chemismus durch die Gleichung

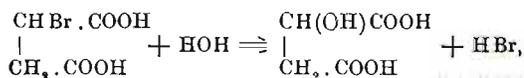


ausgedrückt wird und dessen zeitlicher Verlauf bereits im Jahre 1902 von Wolf Müller ¹⁾ und später von W. Lossen u. E. Mendthal ²⁾ und auch von Bror Holmberg ³⁾ gelegentlich untersucht wurde.

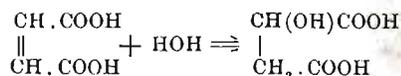
Von den genannten drei Arbeiten verdient allein die Untersuchung von Wolf Müller Beachtung, da nur sie unter Berücksichtigung kinetischer Gesichtspunkte ausgeführt wurde. Wolf Müller hat vor allem festgestellt, daß der betrachtete Prozeß eigentlich umkehrbar wäre:



daß aber in verdünnten wässrigen Lösungen sein Gleichgewicht dermaßen nach rechts verschoben ist, daß man ihn praktisch als einen einseitigen Vorgang auffassen darf. In molaren Lösungen treten als einzige Zersetzungsprodukte der Monobrombernsteinsäure nur Bromwasserstoff und Fumarsäure auf, dagegen soll in sehr verdünnten (0.02 molaren) Lösungen neben Fumarsäure auch Äpfelsäure vorkommen, also hat man unter diesen Bedingungen entweder mit der Nebenreaktion



oder mit der Folgereaktion



zu tun. Die Annahme der Folgereaktion scheint uns wahrschein-

¹⁾ W. Müller, Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 483 (1902).

²⁾ W. Lossen u. E. Mendthal, Lieb. Ann. **348**, 261 (1906).

³⁾ B. Holmberg, Ber. d. d. Chem. Gesell. **45**, 1713 (1912).

licher zu sein, da bekanntlich Fumarsäure in wässrigen Lösungen sich allmählich in Äpfelsäure verwandelt.

Was nun den zeitlichen Verlauf der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure anbetrifft, so ist es Wolf Müller nicht gelungen, die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung weder nach der Differenzenmethode von van't Hoff ¹⁾, noch nach der Integralmethode von A. A. Noyes ²⁾ festzustellen. Die Versuche, die Wolf Müller mit Lösungen der Brombernsteinsäure in Gegenwart eines großen Überschusses von Bromwasserstoff ausgeführt hat, haben ergeben, daß unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeit des betrachteten Vorganges sich angenähert durch die Differentialgleichung erster Ordnung

$$(14) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$$

wiedergeben läßt.

Weitere systematische Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in verdünnten wässrigen Lösungen, in der Temperatur von 50°, haben ergeben, daß der zeitliche Verlauf dieses Prozesses durch die Differentialgleichung nullter Ordnung

$$(15) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot \frac{(a - x)}{x}$$

ausgedrückt wird. Jedoch erhielt Wolf Müller für die Geschwindigkeitskonstante k_0 ziemlich schwankende Zahlenwerte, deren Mittelwerte für Lösungen von verschiedener Anfangskonzentration der Brombernsteinsäure (von $a=0.01$ bis 0.25 mol.) zwischen $2.3 \cdot 10^{-4}$ und $5.9 \cdot 10^{-4}$ lagen.

Außerdem wies Wolf Müller noch die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (15) für den Fall nach, in welchem den Lösungen der Brombernsteinsäure ein nicht zu großer Überschuß von freier Bromwasserstoffsäure (b) zugesetzt wurde. Für diesen Fall hatte jene Geschwindigkeitsgleichung (15) die Gestalt

$$(16) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot \frac{(a - x)}{(b + x)}$$

angenommen.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896, S. 105.

²⁾ a. a. O., S. 115.

Nachdem wir beschlossen hatten, den Zersetzungsprozeß der Brombernsteinsäure einer systematischen kinetischen Untersuchung zu unterwerfen, haben wir uns als Hauptaufgabe gestellt, vor allem die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (15) möglichst einwandfrei nachzuweisen und außerdem alle aus dieser Gleichung ableitbaren Konsequenzen experimentell zu prüfen.

2. Untersuchungsverfahren.

Das Wesen des betrachteten Vorganges besteht darin, daß sich von der Brombernsteinsäure Bromwasserstoff abspaltet, wodurch die Azidität der untersuchten Lösung vergrößert wird. Deshalb kann man den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses sehr bequem auf azidimetrischen Wege verfolgen.

Die betreffenden Versuche wurden in dem „ökonomischen Thermostaten“ von J. Zawidzki ¹⁾ ausgeführt, der mit Wasser, bedeckt von einer Paraffinölschicht, gefüllt war. Die Thermostatenflüssigkeit wurde von einem Propeller energisch durchgemischt und ihre Temperatur mittelst eines Ostwald'schen Toluolthermoregulators auf der gewünschten Höhe gehalten. Die Temperaturschwankungen waren gering und überschritten den Betrag von $\pm 0.1^\circ$ nicht.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: man befestigte in dem Thermostaten einen Meßkolben aus Jenaer Geräteglas, der bis zu drei Vierteln seines Inhalts (250 cem.) mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt war. Nachdem dieses Wasser die Thermostatentemperatur angenommen hatte, wurde in den Meßkolben eine abgewogene Menge Brombernsteinsäure durch einen breiten Trichter hineingebracht und der Trichter mit vorgewärmtem Wasser nachgespült. Darauf wurde der Meßkolben mit ebenfalls vorgewärmtem Wasser bis zur Marke gefüllt, auf kurze Zeit aus dem Thermostaten herausgenommen und kräftig durchgeschüttelt, um die Auflösung der zugesetzten Brombernsteinsäure zu beschleunigen und wieder in den Thermostaten eingetaucht. Auf diese Weise wurden größere Zeitkorrekturen für die Erwärmung der Lösung vermieden, denn alle diese Manipulationen beanspruchten nicht mehr als 30 Sekunden. Diese Maßregel war aber notwendig, denn die betreffende Reaktion beginnt mit sehr großer, rasch abnehmender Geschwindigkeit.

¹⁾ J. Zawidzki, Österr. Chem. Zeitg. 17, 197, (1914).

In bestimmten Zeitintervallen wurden dann aus dem Reaktionskolben je 10 ccm der Lösung herauspipetiert, in einen Erlenmeyerkolben mit 30 ccm kaltem, kohlenstoffsaurem Wasser eingegossen und mit Bariumhydratlösung und Phenolphthalein als Indikator titriert.

Es wurde zu diesen Versuchen ein von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes Präparat von Brombernsteinsäure verwendet, das für unsere Zwecke einen genügenden Reinheitsgrad zeigte.

Das Hauptgewicht bei diesem Verfahren legten wir auf die zweckmäßige Wahl der Reaktionstemperatur, in der die meisten Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt werden sollten. Als solche haben wir durch entsprechende Vorversuche die Temperatur von 75° festgestellt, in der die Hälfte des Reaktionssubstrats, je nach dessen Anfangskonzentration, im Laufe von 1 bis 4 Stunden umgesetzt wurde.

3. Bestimmung der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung.

Sollte die Differentialgleichung

$$(17) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{x'}$$

das richtige Zeitgesetz der studierten Reaktion darstellen, wie dies aus Wolf Müllers Messungen zu folgern war, so müßte für diese Geschwindigkeitsgleichung der *nullten Ordnung* die charakteristische Beziehung

$$(18) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{const}$$

zwischen den Anfangskonzentrationen a der Brombernsteinsäure und den Zeiten t bestehen, in denen ein bestimmter Umwandlungsbetrag ($x' = \beta$) des Reaktionssubstrats erreicht wird. Die experimentelle Feststellung dieser Beziehung entscheidet eindeutig die Frage nach der Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung auch in solchen Fällen, in denen die anderen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung versagen.

Zum Zwecke der Bestimmung der Reaktionsordnung führten wir vier Versuchsreihen mit Lösungen der Brombernsteinsäure von den molaren Anfangskonzentrationen $a = 0.10, 0.075, 0.050$ und 0.025 aus und wir stellen deren Ergebnisse in den weiter folgenden Tabellen 4 bis 7 zusammen.

Aus den Anfangsgeschwindigkeiten dieser Versuchsreihen versuchten wir nun die Reaktionsordnung n unseres Prozesses nach der bekannten van't Hoff'schen ¹⁾ Differenzenmethode, nämlich mittelst der Gleichung

$$(19) \quad n = \frac{\ln \left(\frac{\Delta a_1}{\Delta t_1} : \frac{\Delta a_2}{\Delta t_2} \right)}{\ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)}$$

zu berechnen. Wir erhielten aber dabei für n die in Tabelle 1 zusammengestellten Zahlenwerte, die zu keinem eindeutigen Schlusse berechtigen.

Tabelle 1.

Tab.	α	Δt	Δa	$\frac{\Delta a}{\Delta t}$	n	n	n
4	0.10	45	0.2421 . 0.1	0.000538	—	—	—
5	0.075	60	0.3080 . 0.075	0.000385	1.16	—	—
6	0.050	45	0.3222 . 0.05	0.000358	0.588	0.179	—
7	0.025	45	0.3820 . 0.025	0.000212	0.672	0.543	0.756

Darauf zeichneten wir mit Hilfe der Zahlenwerte der Tabellen 4 bis 7 die betreffenden Reaktionskurven auf Millimeterpapier in größerem Maßstabe ein und ermittelten aus diesen Kurven die Zeiten, in denen die Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats $x' = 0.40, 0.45, 0.50, 0.55$ und 0.60 erreicht wurden. Mit Hilfe dieser Umwandlungszeiten (t_1, t_2, t_3, \dots) konnten wir nun die Reaktionsordnung nach der von A. A. Noyes ²⁾ angegebenen Integralmethode, nämlich nach der Gleichung

$$(20) \quad n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right)}{\ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right)}$$

berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnungen gibt uns Tabelle 2.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam 1896, S. 105.

²⁾ a. a. O., S. 106.

Tabelle 2.

Tab.	a	$x' = 0.40$		$x' = 0.45$		$x' = 0.50$	
		t	n	t	n	t	n
4	0.10	148.5	—	195.5	—	240.5	—
5	0.075	107.0	-0.140	142.5	-0.100	190.0	+0.191
6	0.05	73.0	-0.025	97.0	-0.011	127.0	+0.079
7	0.025	38.0	+0.016	49.3	+0.006	64.0	+0.045
		Mittel	-0.050	Mittel	-0.035	Mittel	+0.105

Es ergab sich also als Gesamtmittelwert für die Reaktionsordnung der geringe Zahlenwert $n = +0.007$, welcher besagt, daß die betreffende Geschwindigkeitsgleichung von der nullten Ordnung sein muß.

Zuletzt verwendeten wir dieselben Zahlendaten für die Zeiten der gleichen Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats zu dem Zwecke, um die Konstanz der charakteristischen Beziehung (18) zu prüfen. Die betreffenden Berechnungen sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengestellt worden.

Tabelle 3.

Tab.	a	$x' = 0.40$		$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
		t	$\frac{t}{a}$								
2	0.100	148.5	1485	195.5	1955	240.5	2405	322.5	3225	426.0	4260
3	0.075	107.0	1427	142.5	1900	190.0	2533	242.0	3226	303.0	4039
4	0.050	73.0	1460	97.0	1940	127.0	2540	160.0	3200	202.0	4040
5	0.025	38.0	1520	49.3	1972	64.0	2561	82.0	3280	104.5	4180
Mittelwert:		—	1473	—	1942	—	2510	—	3233	—	4120

Wie man sieht, sind die erhaltenen Zahlenwerte für den charakteristischen Quotienten t/a genügend konstant, was wiederum darauf hinweist, daß die betreffende Geschwindigkeitsgleichung des studierten Prozesses von der nullten Ordnung sein muß. Also ergaben die beiden letzten Methoden der Bestimmung der Reaktionsordnung dasselbe Resultat. Es war dies von vornherein zu erwarten, denn die letzte, von Zawidzki¹⁾ angegebene Methode der

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie, (A) 1916, 351 u. ff.

Bestimmung der Reaktionsordnung bildet nur eine Modifikation der früheren Integralmethode von A. A. Noyes.

4. Prüfung der Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung.

Zur endgültigen Bestätigung und Prüfung der wahrscheinlichen Geschwindigkeitsgleichung (17) berechneten wir aus den Ergebnissen der Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeiten der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen von den molaren Konzentrationen $a = 0.10, 0.075, 0.050$ und 0.025 die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante k_0 nach der Gleichung

$$(21) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left[2.302 \log \frac{1}{(1-x')} - x' \right].$$

Das Ergebnis dieser Berechnungen wurde in den folgenden Tabellen 4, 5, 6 und 7 schematisch zusammengestellt, in denen bedeuten: a die molare Anfangskonzentration der Brombernsteinsäure, t die Zeitdauer der Reaktion, gerechnet in Minuten, x' den Umwandlungsbetrag der Brombernsteinsäure nach Ablauf dieser Zeit t und k_0/a die betreffende Geschwindigkeitskonstante, dividiert durch die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats.

Tabelle 4.

$a = 0.10$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
45	0.2421	77.8
90	0.3268	76.6
150	0.4080	77.4
195	0.4511	76.2
240	0.4920	77.0
270	0.5191	78.8
315	0.5452	76.9
375	0.5769	77.2
690	0.7100	76.5
1530	0.8731	77.8
		<hr/> 77.2

$k_0 \cdot 10^5 = 77.2$

Tabelle 5.

$a = 0.075$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
60	0.3080	100
90	0.3684	101
120	0.4228	105
150	0.4607	104
180	0.4877	100
210	0.5203	102
255	0.5637	104
300	0.5959	103
345	0.6180	100
435	0.6829	107
600	0.7400	101
1425	0.9041	101
		<hr/> 102.3

$k_0 \cdot 10^5 = 76.7$

Tabelle 6.

 $\alpha = 0.03$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
45	0.3222	148
60	0.3644	148
90	0.4380	153
120	0.4877	151
150	0.5371	154
180	0.5760	156
210	0.6091	157
240	0.6340	155
295	0.6812	156
330	0.7009	153
390	0.7391	155
450	0.7720	157
540	0.8100	157
		153.8

 $k_0 \cdot 10^6 = 76.9$

Tabelle 7.

 $\alpha = 0.025$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
45	0.3820	(220)
60	0.4891	304
75	0.5312	302
90	0.5711	306
120	0.6310	305
135	0.6571	306
180	0.7169	303
240	0.7850	313
325	0.8432	310
435	0.8948	312
		306.8

 $k_0 \cdot 10^6 = 76.7$

Aus den Zahlendaten der letzten Kolonnen obiger Tabellen er-sieht man, daß die nach Gleichung (21) berechneten Werte von k_0/α bis zu dem Umwandlungsbetrage des Reaktionssubstrats von ungef. 90% wirklich konstant bleiben und keinen ausgeprägten Gang aufweisen. Aus ihren Mittelwerten ergeben sich für die eigentliche Geschwindigkeitskonstante k_0 folgende Zahlen:

$$\begin{array}{cccc} \alpha = 0.10 & 0.075 & 0.050 & 0.025 \\ k_0 \cdot 10^6 = 77.2 & 76.7 & 76.9 & 76.7 = 76.9. \end{array}$$

Wie man sieht, weichen sie nur sehr wenig von ihrem arithmetischen Mittelwert $k_0 = 0.0000769$ ab. Also erwies sich der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante als von der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats vollkommen unabhängig, wenn dieselbe im Verhältnis von 1 zu 4 verändert wurde. Auf Grund dieses Befundes darf man behaupten, daß die von Wolf Müller aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung (17) den zeitlichen Verlauf der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Monobrombernsteinsäure ganz genau wiedergibt.

Nun hatte aber Bror Holmberg ¹⁾ seinerzeit die Zersetzungs-

¹⁾ Bror Holmberg, Ber. d. d. chem. Gesell. **45**, 1713 (1912).

geschwindigkeit der aktiven *l*-Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen bei der Temperatur von 25° nach drei verschiedenen Methoden, nämlich azidimetrisch, argentometrisch und polarimetrisch verfolgt, und behauptete, nach jeder von diesen drei Methoden ganz verschiedene Ergebnisse erhalten zu haben. Insbesondere sollte die argentometrisch gemessene Bildungsgeschwindigkeit der Bromionen viel größer als die azidimetrisch bestimmte Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen sein.

Um sich davon zu überzeugen, ob dieselbe Erscheinung auch bei unserer nichtaktiven Brombernsteinsäure auftreten wird, verfolgten wir die Zersetzungsgeschwindigkeit der 0·05-molaren Lösung der Brombernsteinsäure bei der Temperatur von 75° nach der argentometrischen Methode, indem wir die Konzentration der sich bildenden Bromionen nach dem bekannten Volhard'schen Verfahren titrimetrisch bestimmten. Die Ergebnisse dieser Messungen findet man in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

 $\alpha = 0\cdot05 \text{ m}$

Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$	$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0·2773	158	210	0·6102	158
60	0·3614	145	270	0·6707	155
90	0·4400	156	330	0·7072	158
120	0·4930	155	450	0·7667	153
150	0·5353	154	630	0·8250	146
					154

$$k_0 \cdot 10^6 = 77\cdot0$$

Aus den Zahlendaten dieser Versuchsreihe folgt nun unzweifelhaft, daß sich nach der argentometrischen Methode ganz dieselben Resultate wie nach der azidimetrischen ergeben. Der erhaltene Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante $k_0 = 0\cdot0006770$ ist nämlich mit dem früher erhaltenen Mittelwert dieser Größe $k_0 = 0\cdot0000769$ vollkommen identisch. Also wird in der Temperatur von 75° das Bromion von der inaktiven Brombersteinsäure gleichzeitig mit dem Wasserstoffion als Bromwasserstoff abgespalten.

5. Graphische Darstellungen des Reaktionsverlaufes.

Aus den im vorigen Abschnitt besprochenen Messungen ist nicht direkt zu ersehen, daß der Zersetzungsprozeß der Brombersteinsäure mit einer unendlich großen Geschwindigkeit beginnt, die sofort auf endliche Werte heruntersinkt. Es kommt dies erst dann zum Vorschein, wenn man den betreffenden Reaktionsverlauf graphisch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem darstellt, dessen Abszissen die Zeiten und Ordinaten die relativen Konzentrationen der entstehenden Bromwasserstoffsäure bilden.

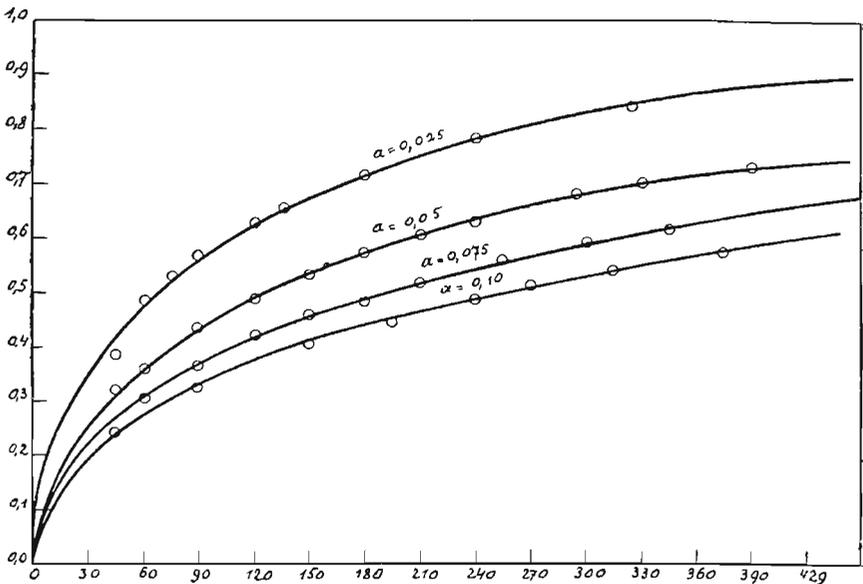


Fig. 1.

Die nebenstehende Fig. 1 zeigt nun unzweideutig, daß tatsächlich alle vier Reaktionskurven in dem Koordinatenanfangspunkt tangential zur Ordinatenachse verlaufen müssen.

Zur weiteren Veranschaulichung der Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (17) haben wir noch den von Zawidzki¹⁾ eingeführten Begriff der *reduzierten Reaktionszeiten* benutzt. Unter den

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovie, (A) 1916, 356.

reduzierten Reaktionszeiten θ werden nämlich die Quotienten aus den beobachteten Reaktionszeiten t_n durch die Zeit $t_{1/2}$, in welcher die Hälfte des Reaktionssubstrats umgewandelt wird, verstanden, also

$$(22) \quad \theta = \frac{t_n}{t_{1/2}}.$$



Wird nun der zeitliche Verlauf eines beliebigen chemischen Vorganges graphisch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dargestellt, dessen Abszissen die relativen Reaktionszeiten und dessen Ordinaten die relativen Konzentrationen bilden, so muß für alle Anfangskonzentrationen (a) des Reaktionssubstrats stets eine und dieselbe Reaktionskurve resultieren.

Die Zeit der halben Umwandlung des Reaktionssubstrats läßt sich aus der Integralgleichung (21) berechnen, wenn in derselben $x' = 0.5$ gesetzt wird. Man bekommt also für

$$(23) \quad t_{1/2} = \frac{a}{0.0000769} \cdot (2.302 \log 2 - \frac{1}{2}) = 2508 a.$$

Mittels dieser $t_{1/2}$ Werte haben wir nun für die vorigen vier Versuchsreihen (Tab. 4 bis 7) die betreffenden θ Werte berechnet und dieselben in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Tab. 4. $t_{1/2} = 250.5$		Tab. 5. $t_{1/2} = 187.7$		Tab. 6. $t_{1/2} = 125.1$		Tab. 7. $t_{1/2} = 62.56$	
θ	x'	θ	x'	θ	x'	θ	x'
0.180	0.2421	0.320	0.3080	0.360	0.3222	0.719	0.3820
0.359	0.3268	0.479	0.3684	0.480	0.3644	0.959	0.4891
0.599	0.4080	0.639	0.4228	0.719	0.4380	1.199	0.5312
0.778	0.4511	0.799	0.4607	0.959	0.4877	1.438	0.5711
0.958	0.4920	0.959	0.4877	1.199	0.5371	1.918	0.6310
1.077	0.5191	1.119	0.5203	1.439	0.5760	2.158	0.6571
1.257	0.5452	1.358	0.5637	1.679	0.6091	2.877	0.7169
1.497	0.5769	1.599	0.5959	1.919	0.6340	3.836	0.7850
2.757	0.7100	1.839	0.6180	2.358	0.6812	5.195	0.8432
6.108	0.8731	2.318	0.6829	2.638	0.7009	6.953	0.8948
—	—	3.198	0.7400	3.118	0.7391	—	—
—	—	7.593	0.9041	3.598	0.7720	—	—
—	—	—	—	4.317	0.8100	—	—

Aus diesen x' und θ Werten wurde dann die in Fig. 2 abgebildete Reaktionskurve konstruiert. Wie man sieht, fallen die den vier verschiedenen Versuchsreihen entnommenen Punkte fast genau mit dieser Kurve zusammen. Ihre Abweichungen von derselben sind im allgemeinen so gering, daß man dieselben den zufälligen Beobachtungsfehlern zuschreiben kann.

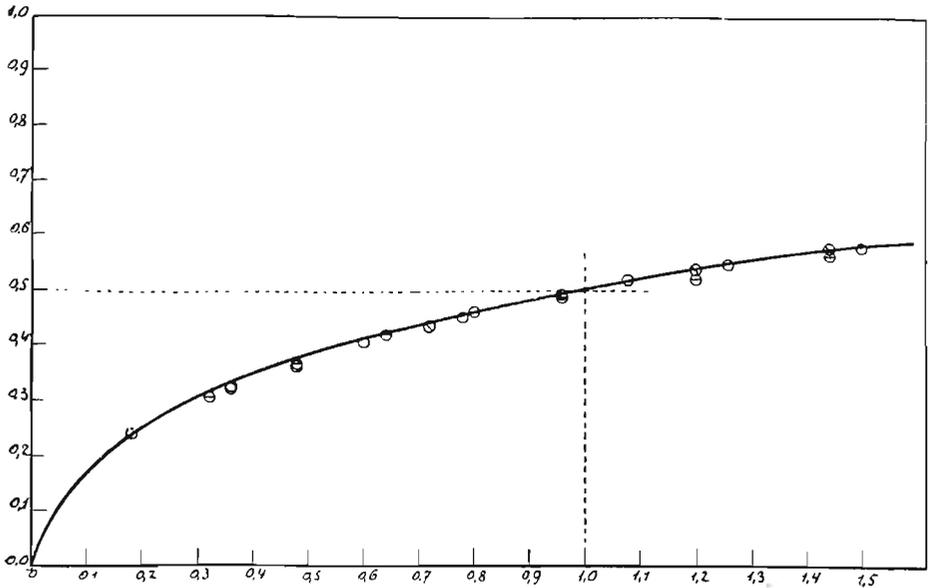


Fig. 2.

6. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung des thermischen Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstante haben wir weitere vier Reihen von Geschwindigkeitsmessungen unserer Reaktion in den Temperaturen von 65° und 85° ausgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen 10 bis 13 zusammengestellt wurden.

Als Endergebnis erhalten wir für drei verschiedene Temperaturen folgende Zahlenwerte für die Geschwindigkeitskonstante:

für die Temp. von	65°	75°	85°
$k_0 \cdot 10^6 =$	26.2	76.9	200.

Tabelle 10.

$\alpha = 0.05 \text{ m}$ Temp. 65°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^6$
180	0.3572	(471)
300	0.4573	512
360	0.4972	528
420	0.5302	536
555	0.5857	532
600	0.6018	531
780	0.6600	536
1620	0.8151	539
		<u>530</u>

$k_0 \cdot 10^7 = 265$

Tabelle 11.

$\alpha = 0.025 \text{ m}$ Temp. 65°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^6$
210	0.4996	(92)
270	0.5651	99
330	0.6155	103
435	0.6664	99
560	0.7408	109
600	0.7501	106
630	0.7676	110
780	0.8023	105
		<u>104</u>

$k_0 \cdot 10^7 = 260$

Mittelwert $k_0 \cdot 10^7 = 262.$

Tabelle 12.

$\alpha = 0.10 \text{ m}$ Temp. 85°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0.2661	(144)
60	0.4144	201
90	0.4805	194
120	0.5380	195
180	0.6292	201
240	0.6896	200
300	0.7392	202
390	0.8053	213
		<u>201</u>

$k_0 \cdot 10^6 = 201$

Tabelle 13.

$\alpha = 0.075 \text{ m}$ Temp. 85°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
60	0.4612	262
90	0.5363	257
120	0.5962	259
150	0.6441	259
180	0.6836	259
210	0.7283	273
240	0.7432	257
285	0.7909	272
390	0.8539	274
		<u>264</u>

$k_0 \cdot 10^6 = 198$

Mittelwert $k_0 \cdot 10^6 = 200.$

Aus diesen Daten berechnet sich der van't Hoff'sche ¹⁾ Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante $\tau = k_{t+10}/k_t$ für die Temperaturintervalle:

Temperaturintervall	$65^\circ - 75^\circ$	$75^\circ - 85^\circ$
$\tau =$	2.93	2.60,

¹⁾ Siehe J. H. van't Hoff, Vorlesungen üb. theoret. u. physikalische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1901. 1, 224.



nr. 287

also im allgemeinen etwas größer als sein statistischer Mittelwert $\tau = 2.5$. Zugleich ersieht man, daß er mit steigender Temperatur etwas abnimmt, was eine normale Erscheinung zu sein scheint.

Mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung ¹⁾

$$(24) \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = A \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{2 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

berechnet sich aus diesen Zahlenwerten der Geschwindigkeitskonstante für die Temperaturen von 65° und 85° die Aktivierungswärme A der Brombernsteinsäuremolekeln zu

$$A = 24590 \text{ cal.}$$

Außer obigen eigenen Bestimmungen berechneten wir noch die Ergebnisse einer von Wolf Müller bei der Temperatur von 50° ausgeführten Versuchsreihe von neuem und erhielten für dieselbe die in folgender Tabelle (14) zusammengestellten Daten.

Tabelle 14.

$\alpha = 0.0521 \text{ m}$				Temp. 50°
t _{Stund.}	x	x'	$1 - x'$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^7$
18.6	0.0180	0.3455	0.6545	(701)
42.42	0.0273	0.5241	0.4759	858
66.08	0.0320	0.6142	0.3858	852
89.25	0.0355	0.6814	0.3186	864
138.7	0.0401	0.7696	0.2304	839
∞	0.0521	1.0	0.0	853

Aus den Zahlendaten der letzten Kolonne dieser Tabelle folgt nun, daß in der Temperatur von 50° der Geschwindigkeitskonstante der Wert $k_0 \cdot 10^6 = 4.44$ zukommt. Da wir nun für die etwas höhere Temperatur von 65° für dieselbe Größe $k_0 \cdot 10^6 = 26.6$ erhielten, so ergibt sich für das Temperaturintervall von 50° bis 65° für den thermischen Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstante der Zahlenwert $\tau = 3.27$. Er erweist sich bedeutend größer als

¹⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 226 (1889).

die früher für die Temperaturintervalle von 65° bis 75° und von 75° bis 85° ermittelten Zahlenwerten, bestätigt aber die allgemeine Regel, daß mit steigender Reaktionstemperatur der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante stetig abnimmt.

7. Prüfung der Konsequenzen der Geschwindigkeitsgleichung.

Nachdem die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (17) für den betrachteten Vorgang in ziemlich weiten Grenzen festgestellt worden war, versuchten wir auch diejenigen Konsequenzen, die sich aus dieser Differentialgleichung direkt ableiten lassen, experimentell zu prüfen. Auf der rechten Seite der Differentialgleichung (17) tritt nämlich in dem Nenner die Konzentration (x') des Reaktionsproduktes auf, was bedeutet, daß das eine von den beiden Zersetzungsprodukten der Brombernsteinsäure einen hemmenden Einfluß auf den Fortgang ihrer Zersetzung ausüben muß. Es war also zu erwarten, daß Zusätze von Bromwasserstoff zu den wässrigen Lösungen der Brombernsteinsäure eine bedeutende Verminderung ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit verursachen werden, ohne jedoch die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung wie auch den Zahlenwert ihrer Geschwindigkeitskonstante zu verändern. Daß Zusätze von Bromwasserstoff tatsächlich einen stark hemmenden Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure ausüben, hat bereits Wolf Müller konstatiert. Es gelang ihm aber nicht nachzuweisen, daß dabei weder die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung noch der Zahlenwert ihrer Geschwindigkeitskonstante verändert wird. Diese Lücke versuchten wir durch die nachstehenden Messungen auszufüllen.

a) Einfluß der Zusätze des Bromwasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Vor allem untersuchten wir den Einfluß der Zusätze von Bromwasserstoff auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure genauer und führten in dieser Richtung acht Versuchsreihen aus. Die Ergebnisse eines Teils dieser Messungen sind graphisch in der nebenstehenden Figur 3 dargestellt. Sie illustrieren nämlich den Einfluß, den wachsende Zusätze des Bromwasserstoffs auf den zeitlichen Verlauf der Zersetzung einer 0.05-molaren wässrigen Lösung der Brombernsteinsäure ausüben.

Wie aus diesem Diagramm zu ersehen ist, verursachen Zusätze von steigenden Bromwasserstoffmengen einen stetig wachsenden hemmenden Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der Brombernsteinsäure. Außerdem wirken sie verändernd auch auf die

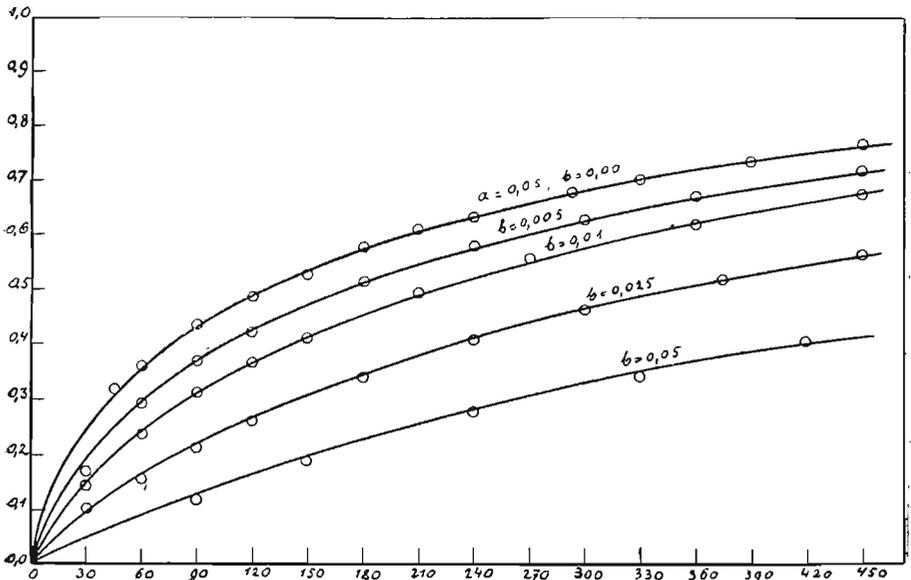


Fig. 3.

Gestalt der betreffenden Reaktionskurven, denn diese verlaufen in dem Koordinatenanfangspunkt nicht mehr tangential zur Ordinatenachse, wie dies die erste Kurve (für die 0·05-molare Lösung der reinen Brombernsteinsäure) tut.

Von den genannten acht Versuchsreihen, deren Ergebnisse in den weiter angegebenen Tabellen 18 bis 25 zusammengestellt wurden, eigneten sich nur drei Paare zur Bestimmung der Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung. Es waren dies diejenigen Versuchsreihen, in denen das Verhältnis der molaren Konzentration des Bromwasserstoffs (b) zu der molaren Konzentration der Brombernsteinsäure (a) konstant war. Mit Hilfe dieser Versuchsreihen berechneten wir nach dem früher beschriebenen Verfahren die Zahlenwerte für den charakteristischen Quotienten t/a und stellen das Ergebnis dieser Rechnungen in den folgenden Tabellen 15, 16 und 17 zusammen.

Tabelle 15.

Tab.	a	b	$\frac{a}{b}$	$x' = 0.40$		$x' = 0.50$		$x' = 0.60$	
				t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$
18	0.10	0.01	0.10	210	2100	339	3390	542	5420
19	0.05	0.005	0.10	106	2119	168	3359	260	5200
					2109		3374		5310

Tabelle 16.

Tab.	a	b	$\frac{a}{b}$	$x' = 0.40$		$x' = 0.50$		$x' = 0.60$	
				t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$
22	0.050	0.025	0.50	235	4700	346	6920	504	10008
25	0.025	0.0125	0.50	120.3	4811	175	7000	247	9881
					4755		6960		9944

Tabelle 17.

Tab.	a	b	$\frac{a}{b}$	$x' = 0.40$		$x' = 0.50$		$x' = 0.60$	
				t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$	t	$\frac{t}{a}$
23	0.05	0.05	1	407	8140	585	11700	830	16600
24	0.025	0.025	1	200	8000	271	10840	382	15290
					8070		11270		15945

Aus den Daten dieser drei Tabellen (15, 16 u. 17) ist ersichtlich, daß der Zahlenwert des charakteristischen Quotienten t/a für jeden einzelnen Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats konstant bleibt, d. h. daß die Ordnung der Differentialgleichung, die die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Bromberneinsteinsäure wiedergibt, durch Zusatz von Bromwasserstoff zu den Lösungen der Bromberneinsteinsäure keine Veränderung erfahren hat.

Was nun diese Geschwindigkeitsgleichung selbst anbetrifft, so nimmt sie für den Fall, wenn zu einer Lösung der Bromberneinsteinsäure von der molaren Anfangskonzentration (a) Bromwasserstoff-säure von der molaren Konzentration (b) zugesetzt wurde, folgende

Gestalt an:

$$(25) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot \frac{(a-x)}{(b+x)}$$

Aus derselben folgt nun, daß die Anfangsgeschwindigkeit des betreffenden Vorganges, wenn also $x = 0$ ist, durch die Gleichung

$$(26) \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=0} = k_0 \frac{a}{b} = \text{const}$$

ausgedrückt wird, das heißt, daß ihr ein endlicher und nicht ein unendlich großer Wert zukommt.

Führt man in die Gleichung 25 an Stelle der molaren die relativen Konzentrationen ein, indem $x = ax'$ und $b = ab'$ gesetzt wird, so nimmt sie die Gestalt

$$(27) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{(b'+x')}$$

an, und ihr Integral lautet für den Fall, wenn für $t = 0$ gleichzeitig auch $x' = 0$ wird, folgendermaßen:

$$(28) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left\{ 2.302 \cdot (1+b') \log \frac{1}{(1-x')} - x' \right\}$$

Mit Hilfe dieser Integralgleichung haben wir aus unseren Geschwindigkeitsmessungen die Zahlenwerte für den Geschwindigkeitsquotienten k_0/a berechnet und das Ergebnis dieser Rechnungen in den folgenden Tabellen 18 bis 25 systematisch zusammengestellt.

Tabelle 18.

$a = 0.1 \text{ m}; b = 0.01;$
 $b' = 0.1$

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1313	77.7
90	0.2555	76.4
180	0.3753	78.7
270	0.4462	75.4
330	0.4957	77.8
480	0.5736	75.6
600	0.6255	75.4
720	0.6699	76.3
840	0.7047	75.9
960	0.7370	76.2
1110	0.7735	77.4
1620	0.8534	77.6
		<u>76.7</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 76.7$

Tabelle 19.

$a = 0.05; b = 0.005; b' = 0.1$
Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1725	150
60	0.2972	151
90	0.3718	155
120	0.4231	152
180	0.5164	157
240	0.5811	156
300	0.6315	155
360	0.6737	155
450	0.7202	151
540	0.7629	152
660	0.8139	156
		<u>153.6</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 76.8$

Tabelle 20.

$a = 0.05$; $b = 0.01$;
 $b' = 0.2$

$t_{\min.}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1470	(143)
60	0.2387	147
90	0.3134	153
120	0.3696	153
150	0.4146	152
210	0.4955	155
270	0.5602	157
360	0.6237	153
450	0.6776	151
630	0.7675	156
1530	0.9302	148
		<u>152.5</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 76.2$

Tabelle 21.

$a = 0.05$; $b = 0.0125$; $b' = 0.25$
Temp. 75°

$t_{\min.}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1370	157
60	0.2185	149
90	0.2941	157
120	0.3410	150
150	0.3861	149
180	0.4269	149
300	0.5574	154
360	0.5960	149
420	0.6348	149
480	0.6766	153
660	0.7491	148
1530	0.9322	159
		<u>152</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 76.0$

Tabelle 22.

$a = 0.05$; $b = 0.025$;
 $b' = 0.50$

$t_{\min.}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1019	(198)
60	0.1560	164
90	0.2152	165
120	0.2648	164
180	0.3427	159
240	0.4066	157
300	0.4631	157
375	0.5233	157
450	0.5694	154
540	0.6155	151
660	0.6827	157
1470	0.8810	157
		<u>158</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 79.0$

Tabelle 23.

$a = 0.05$; $b = 0.05$; $b' = 1.0$
Temp. 75°

$t_{\min.}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
90	0.1221	154
150	0.1901	154
240	0.2811	158
330	0.3406	149
420	0.4079	152
570	0.4930	152
720	0.5602	150
870	0.6096	146
1020	0.6667	150
1200	0.7124	148
1650	0.8048	149
		<u>151</u>

$k_0 \cdot 10^5 = 75.5$

Tabelle 24.

$$a = 0.025; b = 0.025; \\ b' = 1.0$$

$t_{\text{min.}}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$
30	0.0963	(35.4)
60	0.1493	290
120	0.2728	304
180	0.3640	300
240	0.4625	325
300	0.5054	301
390	0.6053	321
480	0.6638	316
630	0.7375	308
800	0.8010	303
		307.5

$$k_0 \cdot 10^6 = 76.9$$

Tabelle 25.

$$a = 0.025; b = 0.0125; b' = 0.5 \\ \text{Temp. } 75^\circ$$

$t_{\text{min.}}$	α'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$
30	0.1530	320
60	0.2551	311
90	0.3358	309
120	0.3971	302
180	0.5131	314
240	0.5849	305
330	0.6800	312
450	0.7579	304
570	0.8203	308
		309.4

$$k_0 \cdot 10^6 = 77.3$$

Es genügt ein flüchtiger Blick auf die Zahlenwerte der letzten Kolonnen dieser Tabellen, um sich davon zu überzeugen, daß für die Quotienten k_0/a tatsächlich konstante Zahlenwerte erhalten wurden, die nichts zu wünschen übrig lassen.

Nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der arithmetischen Mittelwerte für die Geschwindigkeitskonstante k_0 , die sich aus den verschiedenen Versuchsreihen ergeben haben:

$a = 0.10$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	
$b = 0.01$	0.005	0.01	0.0125	0.025	0.05	0.025	0.0125	
$b' = 0.10$	0.10	0.20	0.25	0.50	1.00	1.00	0.50	
$k_0 \cdot 10^6 = 76.7$	76.8	76.2	76.0	79.0	75.5	76.9	77.3	= 76.8.

Wie man sieht, stimmen sie miteinander ziemlich gut überein, und ihr arithmetischer Mittelwert $k_0 = 0.0000768$ ist identisch mit demjenigen von $k_0 = 0.0000769$, den man früher für die Lösungen der reinen Brombernsteinsäure erhalten hat.

Zur Vervollständigung des Vergleiches des Reaktionsverlaufes in Lösungen der freien Brombernsteinsäure mit demjenigen in Gegenwart von steigenden Zusätzen des Bromwasserstoffs haben wir noch aus den Zahlendaten der Tabellen: 19, 21, 22 und 23 mittels der Integralgleichung

$$(29) \quad t_{1/2} = \frac{a}{0.0000768} \left\{ 2.302 (1 + b') \log 2 - \frac{1}{2} \right\}$$

die Zeiten für den halben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats ermittelt und dann mit deren Hilfe für jede dieser Versuchsreihen die betreffenden „relativen“ Umwandlungszeiten berechnet. Eine Zusammenstellung dieser Zahlenwerte gibt nun Tabelle 26.

Tabelle 26.

Tab. 19; $b' = 0.10$ $t_{1/2} = 170.8$		Tab. 21; $b' = 0.25$ $t_{1/2} = 238.4$		Tab. 22; $b' = 0.50$ $t_{1/2} = 351.6$		Tab. 23; $b' = 1.00$ $t_{1/2} = 576.8$	
θ	x'	θ	x'	θ	x'	θ	x'
0.176	0.1725	0.126	0.1370	0.085	0.1019	0.156	0.1221
0.351	0.2972	0.252	0.2185	0.171	0.1560	0.260	0.1901
0.527	0.3718	0.377	0.2941	0.256	0.2152	0.416	0.2811
0.703	0.4231	0.503	0.3410	0.341	0.2648	0.572	0.3406
1.054	0.5164	0.629	0.3861	0.512	0.3427	0.728	0.4079
1.406	0.5811	0.755	0.4269	0.683	0.4066	0.988	0.4930
1.757	0.6315	1.258	0.5574	0.853	0.4631	1.248	0.5602
2.108	0.6737	1.510	0.5960	1.067	0.5233	1.509	0.6096
2.635	0.7202	1.762	0.6348	1.280	0.5694	1.768	0.6667
3.162	0.7629	2.013	0.6766	1.536	0.6155	2.081	0.7124
3.865	0.8139	2.768	0.7491	1.877	0.6827	2.861	0.8048
—	—	6.418	0.9322	4.181	0.8810	—	—

Aus diesen Zahlendaten für 0.05-molare Lösungen der Brombernsteinsäure, denen 0.005, 0.0125, 0.025 und 0.05 Mole der Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, wie auch aus den Zahlendaten für 0.05-molare Lösung der reinen Brombernsteinsäure (entnommen der Tabelle 9), haben wir nun die in Fig. 4 (Seite 318) abgebildete „reduzierte“ Reaktionskurve konstruiert.

Wie man sieht, fallen die vermerkten Punkte, die fünf verschiedenen Versuchsreihen entnommen wurden, mit der ausgezogenen „reduzierten“ Reaktionskurve ziemlich genau zusammen. Ihre Abweichungen von dieser Reaktionskurve sind derart unregelmäßig verteilt, daß man sie den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuschreiben darf. Demnach wurde die strenge Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (27) auf verschiedene Weise nachgewiesen.

b) Einfluß der Zusätze der Chlorwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die vorherigen Versuchsreihen haben ergeben, daß von den beiden Zersetzungprodukten der Brombernsteinsäure vor allem der Bromwasserstoff hemmenden

Einfluß auf seine Abspaltungsgeschwindigkeit von der Brombernstensäure ausübt. Da nun aber diese starke Säure in verdünnten wässrigen Lösungen praktisch fast vollkommen in ihre beiden Ionen elektrolitisch gespalten ist, so ließ sich erwarten, daß der von ihr ausgeübte hemmende Einfluß auf die Geschwindigkeit der

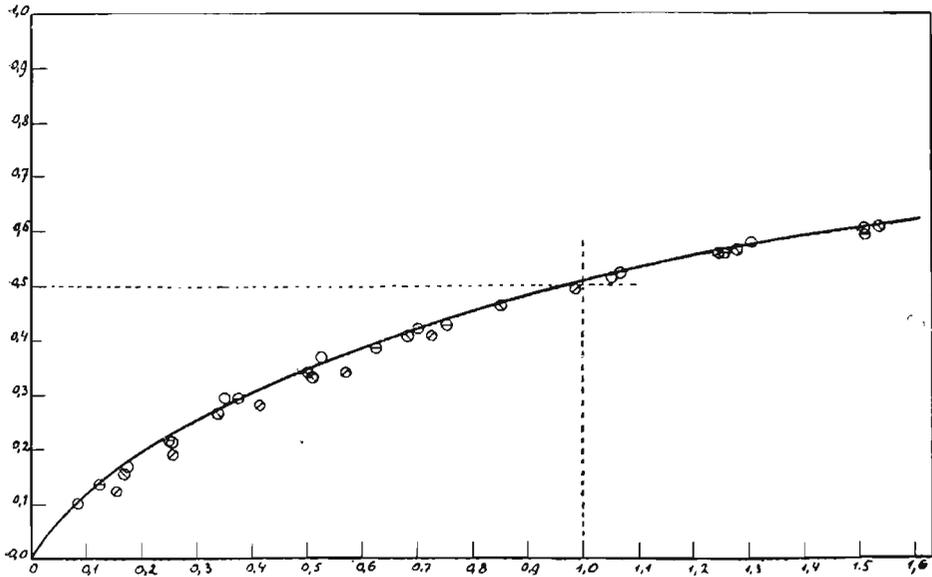


Fig. 4.

studierten Reaktion wahrscheinlich nur durch ihre Wasserstoffionen bedingt wurde. Zur experimentellen Prüfung dieser Vermutung haben wir also zwei Versuchsreihen mit Zusätzen verschiedener Mengen von Salzsäure ausgeführt, die bekanntlich in verdünnten wässrigen Lösungen beinahe ebenso stark dissoziiert ist, wie die Bromwasserstoffsäure. Ihr Zusatz zu den Lösungen der Brombernstensäure müßte also auf deren Zersetzungsgeschwindigkeit einen ebenso großen hemmenden Einfluß wie die Zusätze äquivalenter Mengen der Bromwasserstoffsäure ausüben. Die in folgenden Tabellen 27 und 28 zusammengestellten Ergebnisse diesbezüglicher Messungen, die nach der früheren Geschwindigkeitsgleichung (28) berechnet wurden, haben diese Vermutung vollkommen bestätigt.

Tabelle 27.

Tabelle 28.

$a=0.05$; $\text{HCl} = b=0.005$; $b'=0.1$ $a=0.05$; $b=0.01$; $b'=0.2$; Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1718	(118)
60	0.3014	155
90	0.3685	153
120	0.4258	153
180	0.5167	157
240	0.5880	161
300	0.6315	155
450	0.7223	153
		<hr/> 155.2

$$k_0 \cdot 10^5 = 77.6$$

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1435	141
60	0.2480	156
90	0.3158	155
150	0.4203	156
210	0.5070	163
300	0.5837	156
360	0.6220	151
450	0.6790	152
630	0.7796	164
		<hr/> 155

$$k_0 \cdot 10^5 = 77.5$$

Aus diesen beiden Tabellen folgt nun vor allem, daß für den Quotienten k_0/a aus der Geschwindigkeitsgleichung (28) sich genügend konstante Zahlenwerte ergeben, die ganz unregelmäßig um ihre arithmetischen Mittelwerte oszillieren. Weiter ergeben sich aus diesen Messungen für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 folgende Mittelwerte:

$$\begin{aligned} a &= 0.05 & 0.05 \\ b &= 0.005 & 0.01 \\ b' &= 0.10 & 0.20 \\ k_0 \cdot 10^5 &= 77.6 & 77.5 = 77.5. \end{aligned}$$

Ihr arithmetischer Mittelwert $k_0=0.0000775$ ist zwar etwas größer als derjenige $k_0=0.0000769$ der Geschwindigkeitskonstante für Lösungen der reinen Brombersteinsäure, aber der Unterschied beträgt nicht einmal 1%. Jedenfalls hat es den Anschein, als ob Zusätze von Chlorwasserstoff einen etwas schwächer hemmenden Einfluß als Zusätze des Bromwasserstoffs ausübten.

c) Einfluß der Zusätze von Essigsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wäre die hemmende Wirkung auf die Geschwindigkeit des studierten Prozesses allein den Wasserstoffionen des entstehenden Bromwasserstoffs zuzuschreiben, so müßten Zusätze von schwachen Säuren fast gar keinen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der Brombersteinsäure ausüben. In Gegen-

wart von schwachen Säuren könnte höchstens in dem Anfangsstadium des Reaktionsverlaufes ein hemmender Einfluß hervortreten.

Zur experimentellen Prüfung dieser Schlußfolgerungen haben wir als schwache Säure, deren Konzentration sich titrimetrisch noch bestimmen läßt, die Essigsäure gewählt. Die elektrolytische Dissoziationskonstante dieser Säure beträgt nach Ostwald's ¹⁾ Messungen in der Temperatur von 25° etwa $k = 1.8 \cdot 10^{-5}$ und in der Temperatur von 100° nur noch $1.1 \cdot 10^{-5}$. Diejenige der Brombernsteinsäure beträgt bei 25°, nach Walden's ²⁾ Messungen etwa $k = 2.8 \cdot 10^{-3}$, woraus folgt, daß diese Säure ca 155-mal stärker als Essigsäure ist. In Gegenwart von freier Brombernsteinsäure sollte also die Essigsäure zum Teil noch elektrolytisch dissoziiert sein, aber in Gegenwart von steigenden Mengen der Bromwasserstoffsäure müßte ihr Dissoziationsgrad allmählich fast vollkommen zurückgedrängt werden. Daß alle diese Vermutungen vollkommen bestätigt werden, beweisen die Zahldaten der folgenden Tabellen 29, 30 und 31, in denen die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen in Gegenwart von Zusätzen der freien Essigsäure zusammengestellt wurden.

Tabelle 29.

$a = 0.05$ m; $\text{CH}_3\text{COOH} = b = 0.0125$; $b' = 0.25$; Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$	$t_{\text{min.}}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$
15	0.1165	49	240	0.6365	156
30	0.1902	70	285	0.6787	160
45	0.2832	110	330	0.7026	155
60	0.3293	116	450	0.7745	159
90	0.4212	139	600	0.8198	149
120	0.4786	144			153
150	0.5278	148			

$$k_0 \cdot 10^6 = 76.5$$

¹⁾ Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. Berlin 1912, S. 1136.

²⁾ a. a. O., S. 1141.

Tabelle 30.

 $a = 0.05; b = 0.025; b' = 0.5$

$t_{\min.}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$
15	0.1125	47
30	0.1903	69
60	0.3337	120
90	0.4239	142
120	0.4777	143
180	0.5666	150
240	0.6366	156
300	0.6868	158
405	0.7488	156
600	0.8191	149
		154

 $k_0 \cdot 10^6 = 77.0$

Tabelle 31.

 $a = 0.05; b = 0.05; b' = 1.0; \text{Temp. } 75^\circ$

$t_{\min.}$	x'	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^6$
30	0.1910	71
45	0.2845	111
60	0.3350	122
90	0.4245	142
120	0.4844	148
150	0.5278	148
180	0.5706	152
240	0.6351	155
285	0.6821	163
330	0.6988	152
390	0.7391	155
450	0.7760	160
726	0.8592	152
		154

 $k_0 \cdot 10^6 = 77.0$

Die in den letzten Kolonnen dieser Tabellen angeführten Zahlen für den Quotienten k_0/a wurden mittels der Geschwindigkeitsgleichung (21) für Lösungen der freien Brombernsteinsäure berechnet. Man ersieht aus denselben, daß Zusätze von Essigsäure einen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der studierten Reaktion nur während des Anfangsstadiums derselben ausüben, solange die Hälfte des Reaktionssubstrats noch nicht zersetzt ist. Von diesem Augenblick an verläuft die untersuchte Reaktion ganz normal, nämlich derart, als ob in der Lösung keine freie Essigsäure vorhanden wäre. Die berechneten Zahlenwerte für k_0/a sind vollkommen identisch mit denjenigen der früheren Tabelle 6, und man erhält aus denselben für die Geschwindigkeitskonstante k_0 folgende Mittelwerte:

$$\begin{array}{rcl}
 a & = & 0.05 \quad 0.05 \quad 0.05 \\
 b & = & 0.0125 \quad 0.025 \quad 0.05 \\
 b' & = & 0.25 \quad 0.50 \quad 1.00 \\
 k_0 \cdot 10^6 & = & 76.5 \quad 77.0 \quad 77.0 = \mathbf{76.8}.
 \end{array}$$

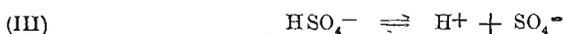
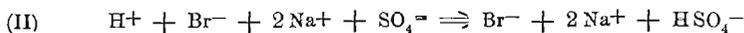
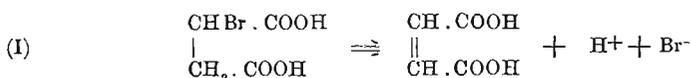
Ihr arithmetischer Mittelwert $k_0 = 0.0000768$ ist wiederum mit demjenigen von $k_0 = 0.0000769$ für die Lösungen der freien Brombernsteinsäure vollkommen identisch.

Aus allen diesen Messungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen allein, wie auch in Gegenwart von Zusätzen von Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Essigsäure ergibt sich nun der Schluß, daß *der zeitliche Verlauf dieses Prozesses durch den während der Reaktion gebildeten Bromwasserstoff — eigentlich durch dessen Wasserstoffionen — autokatalytisch gehemmt wird.*

8. Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Wasserstoffionen-Puffer.

Zum Zwecke einer weiteren Prüfung der Richtigkeit obiger Schlußfolgerung von dem hemmendem Einfluß der Wasserstoffionen auf die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure untersuchten wir den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion in Gegenwart von s. g. Wasserstoffionen-Puffer¹⁾, durch welche die Konzentration der Wasserstoffionen auf einem konstanten Niveau erhalten wird. Die Wahl entsprechender Puffersubstanzen war in unserem Falle durch den Umstand sehr beschränkt, daß der Fortgang der studierten Reaktion azidimetrisch verfolgt wurde. Es konnten also keine Salze von sehr schwachen Säuren angewandt werden. Wir wählten also als Wasserstoffionen-Puffer das normale Natriumsulfat, das eines von uns²⁾ bereits früher zu ähnlichen Zwecken bei der Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit der Alkylsulfate benutzt hatte.

In Gegenwart äquivalenter Mengen von Natriumsulfat finden in den Lösungen der Brombernsteinsäure folgende Reaktionen statt:



¹⁾ Es scheint Saul Dushman (Journ. of physical. Chem. 8, 453 (1904); Ref. C. C. (1904, II, 1489) der erste gewesen zu sein, der bei kinetischen Untersuchungen die s. g. Puffergemische anwandte, um die Konzentration der Wasserstoffionen auf einem konstanten Niveau zu halten. Später entwickelte A. Skrabal (Monatshefte f. Chem. 28, 319 (1907) u. weitere Bände) diese Untersuchungsmethode weiter.

²⁾ J. Zawidzki u. J. Zaykowski, Bull. de l'Acad. d. Sciences de Cracovie, A, 1916, 131.

Es reagiert nämlich der von der Brombernsteinsäure abgespaltene Bromwasserstoff augenblicklich mit dem Natriumsulfat unter Bildung von Natriumbromid und saurem Natriumsulfat. Dieses letztere Salz stellt eine mittelstarke Säure dar, deren elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25° nach den Messungen von Drucker¹⁾ den Wert $\varrho = 1.7 \cdot 10^{-2}$ hat. Da nun der Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure bei derselben Temperatur der Wert $\varrho = 2.8 \cdot 10^{-3}$ zukommt, so stellt sie eine etwa sechsmal schwächere Säure als das Natriumbisulfat dar. Die während der Reaktion entstehende Fumarsäure ist etwa dreimal schwächer als die Brombernsteinsäure, denn ihre Dissoziationskonstante beträgt nach White und Jones²⁾ etwa $\varrho = 1.0 \cdot 10^{-3}$. Demnach tritt Natriumbisulfat in den untersuchten Lösungen als die stärkste Säure auf und der Dissoziationsgrad seines Anions HSO_4^- ist maßgebend für die Konzentration der in diesen Lösungen vorhandenen Wasserstoffionen.

Bezeichnet man also mit ϱ_1 die Dissoziationskonstante des Anions HSO_4^- , so wird die jeweilige Konzentration der in den Lösungen der Brombernsteinsäure vorhandenen Wasserstoffionen (C_{H^+}) der Quadratwurzel aus der Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs angenähert proportional sein, denn man hat:

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{\varrho_1} \cdot \sqrt{C_{\text{HSO}_4^-}} = \sqrt{\varrho_1} \cdot \sqrt{C_{\text{HBr}}}$$

In Anbetracht dessen ergibt sich für die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure in Gegenwart äquivalenter Mengen von Natriumsulfat folgende Differentialgleichung

$$(30) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{\varrho_1}} \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{x}}$$

oder

$$(31) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{\varrho_1} \cdot \sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

deren Integral für den Fall, daß für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird, die Gestalt

¹⁾ C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 398 (1911).

²⁾ White and Jones, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 197 (1910).

$$(32) \quad \frac{k'_{1/t}}{\sqrt{a}} = \frac{k_{1/t}}{\sqrt{a} \cdot \sqrt{\rho_1}} = \frac{1}{t} \left\{ 2.302 \log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'} \right\}$$

annimmt.

Es ist dies eine Differentialgleichung von der halben positiven Ordnung. Aus ihrer Integralform (32) ergibt sich für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats ($x' = \beta$) die charakteristische Beziehung

$$(33) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{ const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten ($t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$), in denen derselbe Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats ($x' = \beta$) erreicht wird, den Quadratwurzeln aus dessen Anfangskonzentrationen ($a_1, a_2, a_3 \dots$) proportional sind.

Um die Richtigkeit dieser theoretischen Schlußfolgerung experimentell zu prüfen, führten wir drei Versuchsreihen mit Zusätzen äquivalenter Mengen von Natriumsulfat aus, und stellen deren Ergebnisse in den weiter folgenden Tabellen 34, 35 und 36 zusammen.

Vor allem handelte es sich um eine einwandfreie Bestimmung der Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung. Zu dem Zweck wurden mittels der Daten der genannten drei Versuchsreihen zuerst die entsprechenden Reaktionskurven auf Millimeterpapier in größerem Maßstabe aufgezeichnet und aus diesen die Zeiten ermittelt, in denen die Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats $x' = 0.45, 0.50, 0.55$, u. 0.60 erreicht waren. Mit Hilfe dieser Daten berechneten wir dann nach der Noyes'schen Integralmethode (aus der Gleichung 20) die betreffende Reaktionsordnung und erhielten für dieselbe folgende Zahlenwerte:

Tabelle 32.

Tab.	a	b	x' = 0.45		x' = 0.50		x' = 0.55		x' = 0.60	
			t	n	t	n	t	n	t	n
34	0.10	0.10	71.3	—	87.0	—	107.0	—	133.0	—
35	0.075	0.075	61.5	0.486	75.1	0.488	91.6	0.460	111.6	0.389
36	0.05	0.05	53.5	0.586	64.4	0.565	77.2	0.529	93.1	0.485
				0.536		0.526		0.495		0.437

Gesamtmittelwert $n = 0.498$.

Als Gesamtmittelwert ergab sich also für die Reaktionsordnung der Dezimalbruch $n = 0.498$, der praktisch mit 0.5 identisch ist. Es muß also die betreffende Geschwindigkeitsgleichung von der halbigen positiven Ordnung sein.

Zu demselben Ergebnis führte die Prüfung der Beziehung (33), für welche man die in der Tabelle 33 angegebenen, auffallend konstanten Zahlenwerte erhalten hat.

Tabelle 33.

Tab.	a	b	$\frac{b}{a}$	$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
				t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
34	0.10	0.10	1.0	71.3	225	87.0	275	107	338	133	420
35	0.075	0.075	1.0	61.5	225	75.1	274	91.6	334	111.6	407
36	0.05	0.05	1.0	53.3	237	64.4	288	77.2	345	93.1	416
					229		279		339		414

Demnach darf man behaupten, daß der studierte Prozeß in Gegenwart von Natriumsulfat nach einer Geschwindigkeitsgleichung von der halbigen positiven Ordnung verlaufen muß. Daß dies tatsächlich zutrifft, beweisen die Zahlendaten der folgenden Tabellen 34, 35 u. 36, die die nach Gleichung (32) berechneten Werte der Quotienten $k'_{1/2}/\sqrt{a}$ angeben.

Tabelle 34.

$a = 0.1 \text{ m}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = b = 0.1 \text{ m}$

Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\sqrt{x'}$	$1 + \sqrt{x'}$	$1 - \sqrt{x'}$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
20	0.1909	0.4369	1.4369	0.5631	(314)
30	0.2542	0.5041	1.5041	0.4959	336
45	0.3424	0.5851	1.5851	0.4149	377
60	0.4024	0.6343	1.6343	0.3657	379
75	0.4550	0.6745	1.6745	0.3255	385
90	0.5102	0.7144	1.7144	0.2856	403
105	0.5455	0.7386	1.7386	0.2614	397
125	0.5910	0.7688	1.7688	0.2312	393
150	0.6229	0.7893	1.7893	0.2107	373
180	0.6575	0.8108	1.8108	0.1892	354
240	0.7108	0.8431	1.8431	0.1569	(324)
					377

$k'_{1/2} = 0.00119.$

Tabelle 35.

 $a = 0.075 \text{ m}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = b = 0.075 \text{ m}$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\sqrt{x'}$	$1 + \sqrt{x'}$	$1 - \sqrt{x'}$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
20	0.1922	0.4383	1.4383	0.5617	(317)
30	0.2760	0.5253	1.5253	0.4747	388
40	0.3459	0.5880	1.5880	0.4120	432
60	0.4437	0.6661	1.6661	0.3339	458
90	0.5456	0.7386	1.7386	0.2614	463
120	0.6182	0.7861	1.7861	0.2139	457
180	0.7136	0.8447	1.8447	0.1553	436
240	0.7742	0.8798	1.8798	0.1202	412
					435

$$k'_{1/2} = 0.00119.$$

Tabelle 36.

 $a = 0.05 \text{ m}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = b = 0.05 \text{ m}$ Temp. 75°

$t_{\text{min.}}$	x'	$\sqrt{x'}$	$1 + \sqrt{x'}$	$1 - \sqrt{x'}$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
20	0.1926	0.4388	1.4388	0.5612	(379)
30	0.2906	0.5391	1.5391	0.4609	446
40	0.3707	0.6088	1.6088	0.3912	491
60	0.4797	0.6924	1.6924	0.3076	532
90	0.5917	0.7691	1.7691	0.2309	552
120	0.6723	0.8200	1.8200	0.1800	560
150	0.7248	0.8513	1.8513	0.1487	547
180	0.7738	0.8796	1.8796	0.1204	549
240	0.8263	0.9090	1.9090	0.0910	510
330	0.8801	0.9380	1.9380	0.0620	475
					518

$$k'_{1/2} = 0.00116.$$

Zwar sind die für $k'_{1/2}/\sqrt{a}$ erhaltenen Zahlenwerte nicht „ideal“ konstant, aber das rührt daher, daß in der Temperatur von 75° der betreffende Prozeß ziemlich schnell verläuft, so daß die Beobachtungsfehler (insbesondere die Zeitfehler) bedeutend größer als in den vorherigen Versuchsreihen ausgefallen sind. Trotzdem erhielt man für die Geschwindigkeitskonstante $k'_{1/2}$ sehr gut übereinstimmende Mittelwerte, nämlich:

$a =$	1.00	0.075	0.050
$b =$	1.00	0.075	0.050
$k'_{1/2} \cdot 10^5 =$	119	119	116 = 118.

Da nun laut Gleichung (32) dieser berechnete Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante $k'_{1/2}$ ein Produkt aus der eigentlichen Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ und der Quadratwurzel aus der Dissoziationskonstante des Anions HSO_4' darstellt, so kommt der wahren Geschwindigkeitskonstante folgender Zahlenwert zu:

$$k_{1/2} = k'_{1/2} \cdot \sqrt{e_1} = 0.00118 \cdot \sqrt{0.017} = 0.000154.$$

Alle diese Daten führen zu demselben Schluß, daß die Geschwindigkeitsgleichung (31) den zeitlichen Verlauf der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure in Gegenwart von Natriumsulfat genau wiedergibt. Jedoch ergab sich aus dieser Gleichung (32) bei 75° für die betreffende Geschwindigkeitskonstante der Zahlenwert $k_{1/2} = 0.000154$, der genau doppelt so groß ist, wie derjenige für die Zersetzungsgeschwindigkeit der reinen Brombernsteinsäure $k_{1/2} = 0.0000769$. Diese Tatsache, daß $k_b = 2 \cdot k_a$ ist (wenn man mit k_a die Geschwindigkeitskonstante der Lösungen der reinen Brombernsteinsäure und mit k_b dieselbe in Gegenwart von Natriumsulfat bezeichnet), kann nicht einem Zufall zugeschrieben werden, sondern muß ihren tieferen Grund haben.

Vorläufig wollen wir die Frage nach der Ursache dieser Gesetzmäßigkeit beiseite lassen und nur darauf hinweisen, daß, wenn man die Zeiten vergleicht, in denen die Hälfte der Brombernsteinsäure zersetzt wird, das eine Mal in Gegenwart von Natriumsulfat, das andere Mal in Abwesenheit dieses Salzes, man je nach der Größe der Anfangskonzentration der Brombernsteinsäure Verhältniszahlen von 1 zu 1.97 bis etwa 1 zu 2.76 bekommt. Dies besagt nun, daß in Gegenwart von Natriumsulfat die studierte Reaktion etwa 2 bis 2.76-mal so schnell verläuft, als in Abwesenheit dieses Salzes. Diese Tatsache hat eine praktische Bedeutung auch für die präparative Chemie, denn sie zeigt uns, daß durch die Gegenwart von gewissen Neutralsalzen in Lösungen manche präparative Verfahren mit organischen Verbindungen zu verschiedenen Ergebnissen führen können.

Zur Bestätigung obiger Ergebnisse haben wir drei weitere Versuchsreihen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernstein-

säure in Gegenwart von Natriumsulfat bei einer tieferen Temperatur von 65° ausgeführt. Aus den Ergebnissen dieser Messungen, die in den weiter folgenden Tabellen 39, 40 und 41 zusammengestellt sind, bestimmten wir abermals die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung sowohl nach dem Noyes'schen wie nach dem Zawidzki'schen Verfahren und erhielten folgende Resultate.

Tabelle 37.

Tab.	a	b	$\frac{b}{a}$	$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
				t	n	t	n	t	n	t	n
39	0.10	0.10	1.0	191.2	—	239	—	299	—	372	—
40	0.075	0.075	1.0	169.0	0.571	208	0.517	256	0.460	316	0.433
41	0.05	0.05	1.0	142.0	0.571	170.4	0.512	204.4	0.451	245	0.398
					0.571		0.515		0.456		0.416

Mittelwert $n = 0.490$

Tabelle 38.

Tab.	a	b	$\frac{b}{a}$	$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
				t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
39	0.10	0.10	1.0	191.2	604.5	239	755.8	299	945.6	372	1176
40	0.075	0.075	1.0	169.0	616.9	208	759.7	256	934.8	316	1154
41	0.05	0.05	1.0	142.0	635.1	170.4	761.9	204.4	913.9	245	1096
					618.8		759		931.4		1142

Das Ergebnis dieser Berechnungen ist mit dem vorherigen vollkommen identisch. Nach dem Noyes'schen Verfahren erhielten wir für die Reaktionsordnung als Mittelwert die Zahl $n = 0.490$, die wenig von $n = 0.500$ verschieden ist. Nach dem Zawidzki'schen Verfahren erwies sich der charakteristische Quotient t/\sqrt{a} annähernd konstant, was ebenfalls für die halbige positive Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung spricht.

Die in den Tabellen 39, 40 u. 41 zusammengestellten Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen und Berechnungen sprechen ebenfalls für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung (31), denn die berechneten Werte des Quotienten $k_{1/2}/\sqrt{a}$ erwiesen sich als genügend konstant.

Tabelle 39.

$a = 0.10$ m; $b = 0.10$ m

$t_{\min.}$	x'	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
65	0.2380	139
90	0.2840	136
135	0.3707	144
180	0.4367	148
270	0.5286	144
330	0.5692	138
420	0.6285	136
510	0.6750	133
		140

$k'_{1/2} = 0.000443$

Tabelle 40.

$a = 0.075$ m; $b = 0.075$ Temp. 65°

$t_{\min.}$	x'	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
60	0.2370	(149)
90	0.3103	159
120	0.3700	162
180	0.4571	162
240	0.5401	170
300	0.5891	165
360	0.6331	162
435	0.6795	159
510	0.7192	157
		162

$k'_{1/2} = 0.000444$

Tabelle 41.

$a = 0.05$ m; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = b = 0.05$ m

Temp. 65°

$t_{\min.}$	x'	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$t_{\min.}$	x'	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
60	0.2030	(115)	300	0.6622	216
90	0.3320	180	330	0.6825	212
120	0.4092	196	530	0.7835	194
180	0.5080	199	600	0.8108	191
240	0.5957	210			200

$k'_{1/2} = 0.000447$

Als Mittelwerte der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante $k'_{1/2}$ ergeben sich aus diesen Versuchsreihen folgende Zahlen:

$$\begin{array}{rcl}
 a = & 0.10 & 0.075 & 0.05 \\
 b = & 0.10 & 0.075 & 0.05 \\
 k'_{1/2} \cdot 10^5 = & 443 & 444 & 447 = 445
 \end{array}$$

Aus denselben berechnet sich für die eigentliche Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ in der Temperatur von 65° der Zahlenwert:

$$k_{1/2} = k'_{1/2} \sqrt{q} = 0.000445 \cdot \sqrt{0.017} = 0.0000580.$$

Vergleicht man die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante für die beiden Temperaturen von 65° und 75° , so folgt für den Koeffizienten der thermischen Beschleunigung der Wert $\tau = 2.66$, der

nur wenig verschieden von demjenigen $\tau = 2.93$ ist, den wir für die Lösungen der reinen Brombernsteinsäure für dasselbe Temperaturintervall gefunden haben.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung der reinen Brombernsteinsäure in der Temperatur von 65° ($k_a = = k_{1/2} = 0.0000262$) mit derjenigen für die Lösungen dieser Säure in Gegenwart von Natriumsulfat ($k_b = k_{1/2} = 0.0000580$) führt auch diesmal zu demselben Ergebnis, daß $k_b = 2 \cdot k_a$ ist (genau genommen $k_b = 2.2 \cdot k_a$).

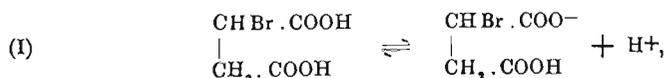
9. Der molekular-kinetische Mechanismus der Zersetzung der Brombernsteinsäure.

Aus den bis jetzt besprochenen Geschwindigkeitsmessungen lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

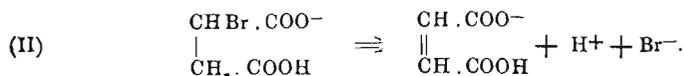
1° Es unterliegen der Zersetzung in den wässrigen Lösungen der Brombernsteinsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht die undissoziierten Molekeln dieser Säure, sondern ihre einwertigen Anionen $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2\text{CHBr} \cdot \text{COO}^-$.

2° Der während dieser Zersetzung entstehende Bromwasserstoff bewirkt ein schnelles Anwachsen der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung und dadurch einen Rückgang der elektrolytischen Dissoziation der nicht zerlegten Brombernsteinsäure. Infolgedessen vermindert sich in der Lösung die Konzentration der Anionen der Brombernsteinsäure, die einer spontanen Zersetzung unterliegen können, was ihrerseits eine Verminderung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs nach sich zieht.

Man hat also in den wässrigen Lösungen der Brombernsteinsäure, wie dies bereits Wolf Müller angenommen hat, mit folgenden zwei Reaktionen zu tun: Erstens mit dem umkehrbaren Prozeß der elektrolytischen Dissoziation der Brombernsteinsäure



der in einem unmeßbar schnellen Tempo zum Gleichgewicht führt, zweitens mit dem einseitig verlaufenden Prozeß der Abspaltung des Bromwasserstoffs von den gebildeten Anionen der Brombernsteinsäure:



Nur dieser letztere Vorgang verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit, so daß man sie experimentell verfolgen kann.

Bezeichnet man mit $[\text{R H Br H}]$ die molare Konzentration der undissoziierten Brombernsteinsäure, mit $[\text{R H Br}^-]$ die molare Konzentration ihres Anions und mit $[\text{H}^+]$ die molare Konzentration der Wasserstoffionen, so wird die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure durch die Differentialgleichung

$$(34) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 [\text{R H Br}^-]$$

ausgedrückt.

Nun gilt aber für das Gleichgewicht der Reaktion (I) die Bedingung:

$$(35) \quad \frac{[\text{R H Br}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{R H Br H}]} = \varrho,$$

aus welcher folgt:

$$(36) \quad [\text{R H Br}^-] = \varrho \cdot \frac{[\text{R H Br H}]}{[\text{H}^+]}$$

Wird nun dieser Wert in die Geschwindigkeitsgleichung (34) eingesetzt, so bekommt man für die Geschwindigkeit

$$(37) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot \varrho \cdot \frac{[\text{R H Br H}]}{[\text{H}^+]} = k_0 \frac{[\text{R H Br H}]}{[\text{H}^+]},$$

also einen Ausdruck, der mit der von Wolf Müller aufgestellten Differentialgleichung

$$(38) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)}{x}$$

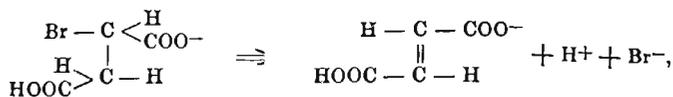
identisch ist. Denn, praktisch genommen, ist die Konzentration der undissoziierten Molekeln der Brombernsteinsäure mit deren molarer Konzentration in der Lösung identisch, und die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen ist von der molaren Konzentration des entstandenen Bromwasserstoffs nur wenig verschieden.

Nachdem auf diese Weise die besondere Gestalt der Differentialgleichung (38) für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure phänomenologisch gedeutet wurde, bleibt noch die Frage zu beantworten, weshalb in wässrigen Lösungen nur die Anionen der Brombernsteinsäure den Bromwasserstoff abzuspalten vermögen

und die undissoziierten Molekeln dieser Säure dies mit meßbarer Geschwindigkeit nicht bewirken können?

Eine Antwort auf diese Frage findet man in den älteren Beobachtungen, die bei dem präparativen Studium des Zersetzungsprozesses der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen und bei höheren Temperaturen gemacht wurden. Es wurde nämlich festgestellt, daß während dieses Prozesses aus der Brombernsteinsäure *primär ausschließlich nur die Fumarsäure entsteht*, die erst nachträglich zu Äpfelsäure hydrolysiert wird. Die Bildung von Maleinsäure wurde unter diesen Bedingungen von keinem Organiker beobachtet. Diese Tatsache wurde besonders betont sowohl von P. Walden ¹⁾ wie auch von W. Lossen ²⁾.

Nun wird der Fumarsäure bekanntlich die räumliche trans- und der Maleinsäure die cis-Konfiguration zugeschrieben. Hieraus würde folgen, daß sich der Bromwasserstoff nur von denjenigen Molekeln der Brombernsteinsäure abspalten kann, deren Karboxylgruppen sich zufälligerweise in der trans-Stellung befinden. Der Prozentsatz derartiger nicht dissoziierter Molekeln der Brombernsteinsäure wird gewiß verschwindend klein sein, weshalb auch die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von den nicht dissoziierten Brombernsteinsäuremolekeln sehr gering ist. Viel günstiger gestalten sich dagegen die Bedingungen für die Umwandlung der Anionen der Brombernsteinsäure in die entsprechenden Anionen der Fumarsäure. Infolge der gegenseitigen abstoßenden Wirkung der beiden negativen Ionenladungen in den zweiwertigen Anionen der Brombernsteinsäure, ebenso wie der abstoßenden Wirkung der einen negativen Ionenladung auf die zweite elektronegative Karboxylgruppe der einwertigen Anionen müssen in den Anionen der Brombernsteinsäure ihre beiden Karboxylgruppen hauptsächlich die trans-Stellung annehmen:



welche Konfiguration für die Abspaltung des Bromwasserstoffs sehr günstig ist.

¹⁾ P. Walden, Ber. d. d. Chem. Gesell. **30**, 3146 (1897); **32**, 1833 (1899).

²⁾ W. Lossen u. E. Mendthal, Lieb. Ann. **348**, 261 (1906).

10. Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze der Brombernsteinsäure.

a) Zersetzungsgeschwindigkeit der sauren Salze.

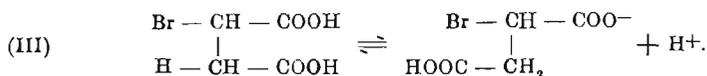
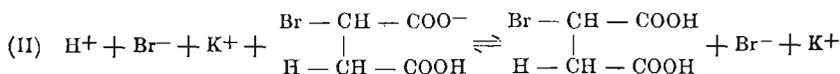
Im Sinne obiger Ausführungen ließ sich von vornherein erwarten, daß in wässerigen Lösungen sowohl der sauren wie auch der normalen Salze der Brombernsteinsäure die Abspaltung des Bromwasserstoffs von ihren Anionen viel leichter und demnach auch viel schneller als in den wässerigen Lösungen der freien Säure stattfinden wird. Diese Tatsache war bereits aus den früheren kinetischen Untersuchungen von Bror Holmberg¹⁾ und Hj. Johansson²⁾ bekannt, aber den genannten Forschern gelang es nicht, die Zeitgesetze der betreffenden Reaktionen einwandfrei festzustellen.

Deshalb stellten wir uns vor allem die Frage nach der wahrscheinlichen Gestalt der Geschwindigkeitsgleichungen dieser Prozesse, zunächst für den Prozeß der Abspaltung des Bromwasserstoffs von den Anionen der sauren Salze der Brombernsteinsäure. Auf Grund der früheren Erfahrungen schien es uns wahrscheinlich, daß für diesen Fall dieselbe Geschwindigkeitsgleichung (31) gelten muß, die wir für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in Gegenwart äquivalenter Mengen von Natriumsulfat aufgestellt und geprüft hatten. Wir haben ja in diesen beiden Fällen mit ganz analogen Prozessen zu tun, die gleichzeitig in den betreffenden Lösungen stattfinden. Es sind nämlich die sauren Kalium- und Natriumsalze der Brombernsteinsäure in verdünnten wässerigen Lösungen praktisch vollkommen in die Kationen der betreffenden Alkalimetalle und das einwertige Anion der Brombernsteinsäure dissoziiert. In Anbetracht dessen hat man in den wässerigen Lösungen des sauren Kaliumsalzes der Brombernsteinsäure mit folgenden Vorgängen zu tun:



¹⁾ Bror Holmberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **79**, 154 (1912); — Journ. f. prakt. Chem. **87**, 456 (1913); — **88**, 553 (1913).

²⁾ Hj. Johansson, Zeitschr. f. physikal. Chem. **81**, 578 (1913).



Es wird also in diesem Fall die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen nicht der Konzentration des abgespaltenen Bromwasserstoffs direkt proportional sein, denn der Bromwasserstoff reagiert momentan mit den Anionen der Brombernsteinsäure unter Bildung von Bromkalium und der freien Brombernsteinsäure, die ihrerseits nur in geringem Grade der elektrolytischen Dissoziation unterliegt. Die jeweilige Konzentration der freien Wasserstoffionen wird nun der Quadratwurzel aus der Konzentration der freien Brombernsteinsäure proportional sein, also, was dasselbe heißt, proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des entstandenen Bromwasserstoffs, d. h. $C_H = \sqrt{\varrho_2} \cdot \sqrt{C_{HBBr}}$, in welchem Ausdruck ϱ_2 die erste Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure bedeutet.

Demnach würde sich für die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffs von den sauren Salzen der Brombernsteinsäure die Differentialgleichung:

$$(39) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_{1/2}}{V_a} \cdot \frac{[HOOC \cdot CH_2CHBr \cdot COO^-]}{\sqrt{\varrho_2} \cdot \sqrt{[H^+]}}$$

oder

$$(40) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{V_a \sqrt{\varrho_2}} \cdot \frac{(1 - x')}{\sqrt{x'}}$$

ergeben, die mit der früheren Geschwindigkeitsgleichung (31) identisch ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in der Geschwindigkeitsgleichung (31) die Dissoziationskonstante des Anions der Schwefelsäure ($\varrho_1 = 1.7 \cdot 10^{-2}$) und in der Gleichung (40) die erste Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure ($\varrho_2 = 2.8 \cdot 10^{-3}$) auftritt.

Zum Zweck der experimentellen Prüfung dieser Schlußfolgerungen wurden bei der Temperatur von 75° zwei Versuchsreihen mit Lösungen des sauren brombernsteinsäuren Kaliums ausgeführt, deren Ergebnisse in den weiter angeführten Tabellen 43 u. 44 zusammengestellt sind. Mittels dieser Zahlendaten wurden die betreffenden

Reaktionskurven und aus ihnen die Zeiten für bestimmte Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats graphisch ermittelt. Diese letzteren benutzen wir dann zur Prüfung der Konstanz der kinetischen Charakteristik t/\sqrt{a} , für welche sich folgende Zahlenwerte ergeben haben.

Tabelle 42.

Tab.	a	x' = 0.40		x' = 0.45		x' = 0.50		x' = 0.55		x' = 0.60	
		t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$								
43	0.05	21.3	95.0	26.0	116	31.2	139	37	165	43.8	196
44	0.0974	26.0	83.3	31.9	102	38.5	123	45.8	147	54.5	175
			89.1		109		131		156		185

Wie man sieht, sind die erhaltenen Zahlenwerte für den Quotienten t/\sqrt{a} nicht besonders konstant. Man konnte aber kein besseres Resultat erwarten, denn in der Temperatur von 75° verläuft der studierte Prozeß viel zu schnell (die Hälfte des Reaktionssubstrats wird nämlich in 31.2 resp. 38.5 Minuten umgewandelt), um genaue Geschwindigkeitsmessungen zu ermöglichen. Aber auch diese „orientierenden“ Ergebnisse sprechen ganz unzweideutig dafür, daß die Geschwindigkeitsgleichung des studierten Prozesses von der halbigen positiven Ordnung sein muß. Daß die Gleichung (40) den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses wenigstens angenähert wiedergibt, beweist übrigens die Konstanz der Zahlenwerte für den Quotienten $k'_{1/2}/\sqrt{a}$, die in den letzten Kolonnen der Tabellen 43 u. 44 zusammengestellt sind. (S. folgende Seite).

Aus diesen Daten lassen sich für die Geschwindigkeitskonstante $k'_{1/2}$ folgende Mittelwerte berechnen:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.05 & 0.0974 \\
 k'_{1/2} \cdot 10^5 &= 273 & 283 = 278
 \end{aligned}$$

und aus ihnen ergibt sich für die eigentliche Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ der Wert:

$$k_{1/2} = k'_{1/2} \cdot \sqrt{a} = 0.00278 \cdot \sqrt{0.0028} = 0.000147.$$

Dieser Zahlenwert ($k_{1/2} = 0.000147$) ist beinahe identisch mit

Tabelle 43.
 $\alpha = 0.05$

$t_{\text{cor.}}^1)$	x'	$\frac{k'_{1/2} \cdot 10^4}{\sqrt{\alpha}}$
6	0.2058	119
16	0.3560	114
26	0.4668	116
36	0.5519	118
46	0.6269	124
56	0.6845	126
71	0.7482	126
86	0.8020	129
116	0.8620	124
		122

$$t_{\text{cor.}} = t - 4; k'_{1/2} = 0.00273$$

Tabelle 44.
 $\alpha = 0.0974$ Temp. 75°

$t_{\text{cor.}}^1)$	x'	$\frac{k'_{1/2} \cdot 10^5}{\sqrt{\alpha}}$
6	0.1717	877
11	0.2550	920
21	0.3613	891
31	0.4646	968
41	0.5331	970
51	0.5910	973
71	0.6829	984
86	0.7287	965
101	0.7614	933
116	0.7918	915
146	0.8380	882
191	0.8634	757
206	0.8811	765
		908

$$t_{\text{cor.}} = t - 4; k'_{1/2} = 0.00283$$

demjenigen von $k_{1/2} = 0.000155$, den wir früher für die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung der Bromberneinsteinsäure in Gegenwart äquivalenter Mengen des Natriumsulfats bekommen haben. Diese auffallende Übereinstimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten bestätigt die Richtigkeit unserer Annahmen, die wir bei der Aufstellung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichungen (31) und (40) gemacht haben.

Aus diesen beiden Zahlenwerten ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ der Mittelwert

$$k_{1/2} = 0.000151,$$

der fast genau doppelt so groß ist, wie derjenige von

$$k_0 = 0.0000769,$$

der früher für die Zersetzungsgeschwindigkeit der freien Bromberneinsteinsäure erhaltene, so daß

$$k_{1/2} = 2 k_0$$

gesetzt werden kann.

¹⁾ Von den beobachteten Reaktionszeiten wurden in diesen Tabellen 4 Minuten abgezogen ($t_{\text{cor.}} = t_{\text{beob.}} - 4$), wodurch die beobachteten Reaktionskurven etwas nach dem Koordinatenanfangspunkt verschoben wurden, ohne jedoch ihre geometrische Gestalt zu verändern.

b) Zersetzungsgeschwindigkeit äquivalenter Gemenge der Brombernsteinsäure und ihres sauren Salzes. Da nun die Zersetzung der reinen Brombernsteinsäure nach der Geschwindigkeitsgleichung (17) von der nullten Ordnung und diejenige ihres sauren Salzes nach der Geschwindigkeitsgleichung (40) von der halben positiven Ordnung stattfindet, so konnte man erwarten, daß in Gemischen äquivalenter Mengen dieser beiden Verbindungen die Abspaltung des Bromwasserstoffs zuerst hauptsächlich nach der Geschwindigkeitsgleichung (40) und nach Umwandlung der Hälfte des Reaktionssubstrats nach der Geschwindigkeitsgleichung (17) verlaufen wird. Wie aber aus den Zahlendaten der dritten und vierten Kolonne der Tabelle 45 zu ersehen ist, hat sich nur die zweite von diesen beiden Erwartungen bewahrheitet, denn nur für den Quotienten k_0/a wurden nach Umsatz der Hälfte des Reaktionssubstrats einigermaßen konstante Zahlenwerte erhalten.

Tabelle 45.

 $a = 0.05 \text{ m}; \text{ KOH} = 0.025$ Temp. 75°

t	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$	$k_2 \cdot a \cdot 10^4$
15	0.1741	360	116	144
30	0.2880	419	171	135
45	0.3885	476	229	141
60	0.4588	487	258	141
90	0.5727	514	308	149
120	0.6363	491	312	146
210	0.7575	442	314	149
270	0.7978	414	296	146
360	0.8506	378	292	158
				145

Dagegen zeigte es sich, daß die Geschwindigkeitsgleichung

$$(41) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot (1 - x')^2$$

für bimolekulare Prozesse den zeitlichen Verlauf der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure in den Gemengen von der Zusammensetzung: $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \frac{1}{2} \text{ KOH}$

ziemlich gut wiedergibt, wie dies die Zahlenwerte der letzten Kolonne obiger Tabelle beweisen. Die Ursache dieser merkwürdigen Gesetzmäßigkeit verfolgten wir aber nicht.

c) Die Zersetzungsgeschwindigkeit der normalen Salze der Brombernsteinsäure.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Verhalten der Salze der Brombernsteinsäure führten wir in der Temperatur von 75° drei Versuchsreihen mit Lösungen des normalen brombernsteinsäuren Natriums aus. Diese Messungen haben leider nur einen orientierenden Charakter, denn in der Temperatur von 75° verläuft der untersuchte Prozeß in einem viel zu schnellen Tempo, als daß man seinen zeitlichen Fortgang mit genügender Genauigkeit verfolgen könnte. Es genügt zu erwähnen, daß unter diesen Bedingungen die Hälfte des Reaktionssubstrats bereits nach 12 Minuten zersetzt wurde. Infolgedessen waren die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, bei der Feststellung der Zeitdauer der Reaktion und der Bestimmung des Titers der entnommenen Proben verhältnismäßig groß und beeinträchtigten sehr stark die erhaltenen Ergebnisse. Aus diesem Grunde mußte an den abgelesenen Zeiten eine geringe Korrektur ($t_{\text{cor.}} = t - c$) angebracht werden, die etwa 1 bis 3 Minuten betrug.

Trotz dieser experimentellen Schwierigkeiten gelangten wir zu einem zwar nur angenäherten, aber dennoch ziemlich einheitlichen Ergebnis. Vor allem ist hervorzuheben, daß man bei der graphischen Darstellung der in den Tabellen 47, 48 und 49 wiedergegebenen Geschwindigkeitsmessungen Reaktionskurven erhielt, die ziemlich genau miteinander zusammenfielen, so daß aus allen drei Versuchsreihen eine einzige Reaktionskurve resultierte. Diese Tatsache genügt schon, um zu behaupten, daß die Differentialgleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit des normalen brombernsteinsäuren Natriums von der *ersten positiven Ordnung* sein muß.

Zu demselben Ergebnis führte die unmittelbare Bestimmung der Reaktionsordnung nach dem Zawidzki'schen Verfahren, wie dies aus den Zahlendaten der Tabelle 46 zu entnehmen ist.

Wie man sieht, wurden dieselben Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats ($x' = \beta$) in allen drei Versuchsreihen fast genau in denselben Zeiten erreicht, so daß

$$t_1 = t_2 = t_3 = \dots t_n = \text{const.}$$

ist, was bekanntlich das kinetische Kennzeichen der Geschwindigkeitsgleichungen von der ersten positiven Ordnung bildet.

Tabelle 46.

Tabl.	a	$x' = 0.45$	$x' = 0.50$	$x' = 0.55$	$x' = 0.60$
		t	t	t	t
47	0.10	8.5	11.5	15.0	19.0
48	0.075	9.2	12.2	15.5	19.4
49	0.05	9.7	12.7	16.2	20.2
		9.1	12.1	15.6	19.8

Trotzdem wurden nach der einfachsten Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung von der Gestalt

$$(42) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(1 - x')$$

für den Koeffizienten k_1 keine konstanten Zahlenwerte erhalten. Im Gegenteil, wie aus den Zahlendaten der letzten Kolonnen der Tabellen 47, 48 u. 49 zu ersehen ist, nehmen die Zahlenwerte von k_1 mit dem Fortgang der Reaktion stetig ab, bis sie auf den dritten Teil ihres Anfangswertes sinken.

Von anderen einfacheren Geschwindigkeitsgleichungen erster Ordnung haben wir noch die folgende:

$$(43) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1' \cdot \frac{(1-x')(\sqrt{1-x'})}{\sqrt{x'}}$$

einer Prüfung unterzogen. Ihr Integral hat die Gestalt:

$$(44) \quad k_1' = \frac{2}{t} \left\{ \frac{\sqrt{x'}}{\sqrt{1-x'}} - \arcsin \sqrt{x'} \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Diese letztere Gleichung lieferte auch tatsächlich genügend konstante Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1' , wie dies die Zahlendaten der vorletzten Kolonnen der folgenden Tabellen illustrieren.

Tabelle 47.

 $\alpha = 0.10$ m

Temp. 75°

t	α'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$
10	0.4760	384	645
20	0.6127	359	474
30	0.7070	370	409
40	0.7737	387	371
50	0.8157	390	338
60	0.8473	395	313
75	0.8753	384	277
90	0.8911	361	246
120	0.9067	(310)	197
		378	

$k'_1 = 0.0378$

Tabelle 48.

 $\alpha = 0.075$ m

Temp. 75°

$t_{\text{cor.}}$	α'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$
9	0.4388	356	641
19	0.5970	351	478
29	0.6952	361	410
39	0.7703	390	377
49	0.8123	391	341
59	0.8450	396	316
74	0.8730	382	279
89	0.8917	367	250
119	0.9057	(309)	198
		374	

$t_{\text{cor.}} = t - 1; k'_1 = 0.0374$

Tabelle 49.

 $\alpha = 0.05$

Temp. 75°

$t_{\text{cor.}}$	α'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$	$t_{\text{cor.}}$	α'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$
7	0.3842	347	692	47	0.8158	415	360
17	0.5455	311	464	57	0.8508	426	334
27	0.6722	348	413	72	0.8793	422	294
37	0.7652	402	391	87	0.9033	352	269
						378	

$t_{\text{cor.}} = t - 3; k'_1 = 0.0378$

Als arithmetische Mittelwerte erhielten wir für k'_1 folgende, sehr gut übereinstimmende Zahlen:

$$\begin{array}{lll} \alpha = & 0.10 & 0.075 & 0.05 \\ k'_1 = & 0.0378 & 0.0374 & 0.0378 = 0.0377. \end{array}$$

Ganz ähnliche Ergebnisse haben wir auch für die Zersetzungsgeschwindigkeit des normalen Kaliumsalzes der Brombernsteinsäure in 0.05-molaren Lösungen erhalten, wie aus den Zahlendaten der folgenden Tabelle 50 zu ersehen ist.

Auch in diesem Falle erhielten wir für k'_1 ziemlich konstante Zahlenwerte, deren Mittelwert $k'_1 = 0.0371$ von demjenigen für das Natriumsalz ($k'_1 = 0.0377$) nur wenig verschieden ist.

Tabelle 50.

 $\text{CHBr}(\text{COOK})\text{CH}_2 \cdot \text{COOK} = a = 0.05 \text{ m}$

Temp. 75°

$t_{\text{cor.}}$	x'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$	$t_{\text{cor.}}$	x'	$k'_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$
7	0.3849	348	710	57	0.8473	379	330
17	0.5523	321	473	72	0.8793	412	294
27	0.6776	358	419	97	0.9023	368	240
37	0.7708	412	398	117	0.9114	331	207
47	0.8158	416	360			371	

$$t_{\text{cor.}} = t - 3; \quad k'_1 = 0.0371$$

Auf diese Weise wäre die Frage nach der Geschwindigkeitsgleichung für die Zersetzung der normalen Salze der Brombernsteinsäure als erledigt zu betrachten. Es bleibt aber zu beantworten, weshalb der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt (43) zukommt und durch welchen molekular-kinetischen Mechanismus diese ihre Gestalt gerechtfertigt wird?

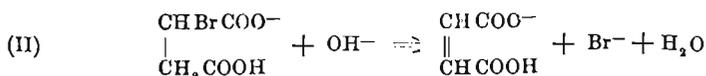
A priori konnte man erwarten, daß der zeitliche Verlauf der Abspaltung des Bromwasserstoffs von den Molekeln der normalen Alkalisalze der Brombernsteinsäure sich durch die Geschwindigkeitsgleichung (42) ausdrücken lassen wird. In diesem Falle reagiert nämlich der entstehende Bromwasserstoff momentan mit den normalen Salzen der Brombernsteinsäure (resp. der Fumarsäure) unter Bildung von entsprechenden Alkalibromiden und von sauren Salzen jener Säuren, welche Salze nur in sehr geringem Grade Wasserstoffionen abspalten. Die Konzentration der in den betreffenden Lösungen vorhandenen Wasserstoffionen müßte also während der ganzen Zeitdauer des Prozesses annähernd konstant bleiben, so daß dessen Geschwindigkeit nur durch die jeweilige Konzentration des noch nicht zersetzten normalen Alkalisalzes der Brombernsteinsäure bestimmt wäre. Unsere Messungen haben aber ganz unzweideutig gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, denn die nach Gleichung (42) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, nehmen stetig ab, statt konstant zu bleiben.

Was nun die zweite Geschwindigkeitsgleichung (43) anbetrifft, die den zeitlichen Verlauf des betreffenden Prozesses angenähert wiedergibt, so folgt aus deren besonderer Gestalt, daß in derselben die Konzentration des Reaktionssubstrats in der anderthalbfachen Potenz auftritt. Diese Tatsache könnte man auf diese Weise deuten,

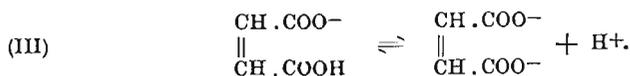
daß in der Temperatur von 75° das normale Natriumsalz der Brombernsteinsäure praktisch vollständig in das saure Salz und freies Natronhydrat hydrolytisch gespalten wird:



Wäre dies der Fall, dann hätten wir in den betreffenden Lösungen den Verlauf der ziemlich schnellen Reaktion:



azidimetrisch verfolgt, die autokatalytisch durch die von den Fumarsäureanionen abgespaltenen Wasserstoffionen gehemmt wird:



Da nun die beiden umkehrbaren Reaktionen (I) und (III) mit unmeßbar großer Geschwindigkeit ihren Gleichgewichtszustand erreichen, so läßt sich azidimetrisch nur die verhältnismäßig langsam verlaufende dritte Reaktion (II) verfolgen, deren Geschwindigkeit durch die Differentialgleichung

$$(45) \quad \frac{dx}{dt} = k_1' \cdot \frac{(a-x) \cdot (b-x)}{\sqrt{q_3} \cdot \sqrt{x}}$$

ausgedrückt wird, in welcher $(a-x)$ die jeweilige Konzentration des normalen brombernsteinsäuren Natriumsalzes, $(b-x) = \sqrt{q_3} \cdot \sqrt{(a-x)}$ die Konzentration des von diesem Salze hydrolytisch abgespaltenen Natriumhydrats, q_3 die Konstante dieser Hydrolyse und q_2 die zweite Dissoziationskonstante der gebildeten Fumarsäure bedeuten. Es ergibt sich also endgültig für die Geschwindigkeit des betrachteten Vorganges die Differentialgleichung:

$$(46) \quad \frac{dx}{dt} = \left(k_1 \cdot \frac{\sqrt{q_3}}{\sqrt{q_2}} \right) \cdot \frac{(a-x) \sqrt{(a-x)}}{\sqrt{x}} = k_1'' \cdot \frac{(a-x) \sqrt{a-x}}{\sqrt{x}}$$

oder

$$(47) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1'' \cdot \frac{(1-x') \sqrt{(1-x')}}{\sqrt{x'}}$$

die mit der früher aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung (43) identisch ist.

Dieser Versuch der phänomenologischen Deutung der Geschwindigkeitsgleichung (43) ist etwas gezwungen, aber trotzdem muß in ihm etwas Wahres stecken, und zwar aus folgendem Grunde:

In der Geschwindigkeitsgleichung (46) haben wir gesetzt

$$(48) \quad k_1'' = \frac{k_1 \cdot \sqrt{\varrho_3}}{\sqrt{\varrho_2}}$$

Nehmen wir nun in der ersten Annäherung an, daß die Konstante der hydrolytischen Spaltung der normalen Alkalisalze der Brombernsteinsäure $\varrho_3 = 1$ ist, was von der Wirklichkeit nicht allzu sehr abzuweichen scheint, so folgt

$$(49) \quad k_1'' = \frac{k_1}{\sqrt{\varrho_2}} = k_1'$$

Nun hatte W. A. Smith¹⁾ die zweite Dissoziationskonstante ϱ_2 der Fumarsäure bei der Temperatur von 100° zu $\varrho_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Da wir vorher für die *scheinbare* Geschwindigkeitskonstante k_1' den Zahlenwert

$$k_1' = 0.0377$$

erhielten, so würde hieraus für die *wahre* Geschwindigkeitskonstante k_1 der Wert

$$k_1 = k_1' \cdot \sqrt{\varrho_2} = 0.0377 \cdot \sqrt{0.000018} = 0.000160$$

folgen, der mit denjenigen für die Zersetzungsgeschwindigkeit des sauren brombernsteinsäuren Natriums ($k_{1/2} = 0.000147$), sowie der freien Brombernsteinsäure in Gegenwart äquivalenter Mengen von Natriumsulfat ($k'_{1/2} = 0.000155$) ziemlich gut übereinstimmt. Man würde also die Beziehung

$$k'_{1/2} = k_{1/2} = k_1 = 2 k_0$$

haben, die ganz merkwürdig ist und einer Aufklärung bedarf, auf die wir später eingehen werden.

¹⁾ W. A. Smith, Zeitschr. f. physikal. Chem. 25, 241 (1898).

a) Die Zersetzungsgeschwindigkeit der normalen Salze der Brombernsteinsäure bei niederen Temperaturen.

Hj. Johansson ¹⁾ hatte seinerzeit die Zersetzungsgeschwindigkeit des normalen brombernsteinsäuren Natriums bei der Temperatur von 25° untersucht, wobei das Fortschreiten dieser Reaktion sowohl azidimetrisch wie auch argentometrisch verfolgt wurde. Es ist merkwürdig, daß diese beiden Methoden ganz verschiedene Resultate lieferten. Wie aus den Zahlendaten der folgenden Tabellen (51 und 52) zu ersehen ist, steigt die Konzentration der abgespaltenen Wasserstoffionen (Tit. acid.) bedeutend langsamer als diejenige der gleichzeitig abgespaltenen Bromionen (Tit. arg.).

Tabelle 51 (31).

 $a = 0.04 \text{ m}$

Temp. 25°

$t_{\text{min.}}$	$T_{\text{it.ac.}}$	$T_{\text{it.arg.}}$	α'	$k_1 \cdot 10^5$	$k'_1 \cdot 10^5$
120	0.06	2.61	0.2471	236	44
300	0.16	5.32	0.5072	236	74
600	0.53	7.66	0.7303	218	103
∞	6.50	10.49	1.0	$\frac{230}{}$	

Tabelle 52 (32).

 $a = 0.02 \text{ m}$

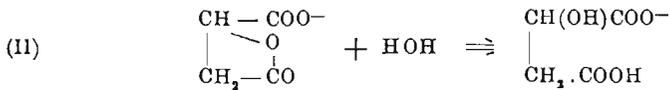
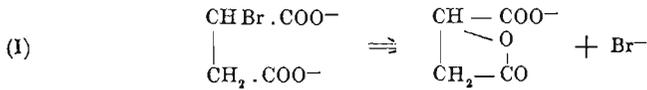
Temp. 25°

$t_{\text{min.}}$	$T_{\text{it.ac.}}$	$T_{\text{it.arg.}}$	α'	$k_1 \cdot 10^5$	$k'_1 \cdot 10^5$
120	0.03	2.57	0.2450	234	44
240	0.11	4.56	0.4348	238	65
600	0.51	7.76	0.7399	224	108
∞	6.50	10.49	1.0	$\frac{232}{}$	

Hieraus könnte man schließen, daß in der niederen Temperatur von 25° gleichzeitig zwei verschiedene Reaktionen stattfinden, nämlich die langsamer verlaufende Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure und die schnellere Abspaltung der

¹⁾ Hj. Johansson, Zeitschr. f. physikal. Chem. (1913), 81, 578.

Bromionen, entsprechend den Gleichungen:



Die Bildungsgeschwindigkeit der Bromionen durch diese beiden gleichzeitig verlaufenden Prozesse wird durch die argentometrischen Bestimmungen geliefert. Es ist nun merkwürdig, daß die summarische Geschwindigkeit dieser beiden Prozesse, d. h. die Bildungsgeschwindigkeit der Bromionen, ziemlich genau durch die einfachste Differentialgleichung erster Ordnung

$$(50) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 (1 - x') \quad \bullet$$

wiedergegeben wird, wie aus den Zahlendaten für k_1 der vorletzten Kolonnen obiger Tabellen (51 u. 52) zu ersehen ist. Dagegen erhielten wir für k'_1 (Zahlen der letzten Kolonnen) unserer Geschwindigkeitsgleichung (43) Zahlenwerte, die mit dem Fortschreiten der Reaktion sehr schnell steigen.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Beobachtungen von H. J. Johansson führten wir einige Versuchsreihen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des normalen brombernsteinsäuren Natriums bei der mittleren Temperatur von 55° aus, wobei das Fortschreiten der Reaktion nur azidimetrisch verfolgt wurde. Von diesen Messungen führen wir nur zwei Versuchsreihen mit Lösungen von 0·05 und 0·01-molaren Konzentrationen an, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen 53 und 54 zusammengestellt sind.

Wie aus den Zahlendaten der dritten und der vierten Kolonne dieser Tabellen zu ersehen ist, nehmen die Werte der Geschwindigkeitskonstante k_1 (berechnet nach der Gleichung 50) mit dem Fortschreiten der Reaktion stetig ab, dagegen diejenigen der Geschwindigkeitskonstante k'_1 (berechnet nach der Gleichung 43) stetig zu. Auch die arithmetischen Mittelwerte dieser beiden Konstanten bleiben nicht konstant. Hieraus würde folgen, daß bei Temperaturen bereits unterhalb von 60° neben der von uns studierten Reaktion, die in der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brom-

Tabelle 53.

 $\alpha = 0.05$

Temp. 55°

t	α'	$k_1 \cdot 10^8$	$k'_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_1 + k'_1}{2} \cdot 10^8$
60	0.3792	794	626	710
90	0.4780	722	458	590
120	0.5670	697	508	602
150	0.6381	677	536	606
210	0.7204	607	564	585
270	0.7921	582	644	613
345	0.8427	536	674	605
495	0.9092	484	771	627
—	—	—	—	617

Tabelle 54.

 $\alpha = 0.01$

Temp. 55°

t	α'	$k_1 \cdot 10^6$	$k'_1 \cdot 10^6$	$\frac{k_1 + k'_1}{2} \cdot 10^6$
30	0.2356	896	327	611
60	0.3985	847	444	645
90	0.5072	786	508	647
120	0.5978	759	577	668
150	0.6666	732	630	681
210	0.7900	743	816	779
270	0.8587	725	955	842
360	0.9203	642	1180	911
—	—	—	—	723

bernsteinsäure bestand, auch noch eine andere Reaktion stattfindet, von der Johansson spricht. Das dies tatsächlich zutrifft zeigt ein orientierender Versuch, den wir in Ergänzung des Versuches Nr 55 ausgeführt haben, wobei die gebildeten Bromionen argentometrisch bestimmt wurden.

Tabelle 55 a.

 $\alpha = 0.05$

Temp. 55°

t	60	90	120	150	210
α' acid.	0.3792	0.4780	0.5670	0.6381	0.7204
t	5	10	20	30	60
α' argent.	0.4690	0.6600	0.8380	0.8710	0.9040

Aus dem Versuch folgt nun, daß nach Ablauf von 60 Minuten etwa 90.40% des in der Brombernsteinsäure vorhandenen Broms als Bromion abgespalten wurde, wovon aber in der Lösung nur 37.92% als Bromwasserstoff vorhanden waren.

Als Endergebnis unserer Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure und deren Salze in verdünnten wässrigen Lösungen folgt nun, daß in höheren Temperaturen

(oberhalb von etwa 55°) sowohl die Brombernsteinsäure selber wie auch deren saure und neutrale Salze primär Bromwasserstoff abspalten werden, wodurch zunächst Fumarsäure entsteht, die nachträglich infolge von Anlagerung von Wasser sich in Äpfelsäure verwandelt. Dagegen scheinen bei niederen Temperaturen (unterhalb von 55°) die neutralen Salze der Brombernsteinsäure (nach den Untersuchungen von Johansson) und wahrscheinlich auch die freie Säure (entsprechend den Beobachtungen von Holmberg) hauptsächlich einer Zersetzung zu unterliegen, die im Ersatz des Bromatoms durch eine Hydroxylgruppe besteht, wodurch primär die Äpfelsäure gebildet wird.

Diese Schlußfolgerung wird auch durch die quantitativen Bestimmungen von W. Müller u. F. Suckert ¹⁾ über die Zersetzungsprodukte der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen bestätigt. Die genannten Forscher haben nämlich festgestellt, daß Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen als einzige Zersetzungsprodukte neben Bromwasserstoff nur Fumarsäure und Äpfelsäure liefert. Dabei stellte es sich heraus, daß die prozentische Ausbeute an Fumarsäure sowohl mit der Konzentration der in Lösung vorhandenen Brombernsteinsäure wie auch mit der Temperatur zunahm, in welcher der Zersetzungsprozeß ausgeführt wurde. Auch Zusatz von fremden, starken Säuren, wie z. B. von Chlorwasserstoffsäure, übte einen günstigen Einfluß auf die prozentische Ausbeute an Fumarsäure aus.

Dagegen haben wir in den Zersetzungsprodukten der Lösungen von normalen Alkalisalzen der Brombernsteinsäure hauptsächlich nur Äpfelsäure neben Spuren von Fumarsäure festgestellt, was in einem direkten Widerspruch zu den Ergebnissen unserer kinetischen Untersuchungen zu stehen scheint. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar, denn unter diesen Bedingungen, nämlich in Gegenwart von geringer Konzentration der Wasserstoffionen, wird die primär gebildete Fumarsäure so schnell in Äpfelsäure umgewandelt, daß man in den Endprodukten dieses Prozesses, besonders wenn derselbe längere Zeit gedauert hat, nur Spuren von Fumarsäure entdecken kann. Für die Richtigkeit dieser Deutung spricht unter anderem die Tatsache, daß Johansson (bei schnellem Arbeiten) in den Zersetzungsprodukten des brombernsteinsäuren Bariums neben 60% Äpfelsäure noch gegen 40% Fumarsäure gefunden hat.

¹⁾ Wolf Müller u. F. Suckert, Ber. d. d. chem. Gesell. (1904) 37, 2598.

11. Einfluß der Halogenionen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

a) Einfluß der Salpetersäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

Auf Grund der besprochenen Ergebnisse unserer kinetischen Messungen sowie deren Diskussion war zu erwarten, daß alle starken einbasischen Säuren, die in verdünnten wässrigen Lösungen fast vollständig dissoziiert sind, genau denselben hemmenden Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure ausüben sollten, wie ihn die Bromwasserstoffsäure und die Chlorwasserstoffsäure bewirkten. Ihre hemmende Wirkung sollte ihrer molaren Konzentration direkt proportional sein, sie mußte also ihren Ausdruck in der Geschwindigkeitsgleichung

$$(51) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)}{(b+x)}$$

finden, in welcher b die molare Konzentration der starken Säure bedeutet.

Diese Schlußfolgerung erwies sich als voreilig, denn als man zu den Lösungen der Brombernsteinsäure statt Bromwasserstoffsäure Salpetersäure zusetzte, so zeigte sich ihre hemmende Wirkung genau halb so groß wie diejenige von äquivalenten Mengen der Bromwasserstoffsäure und der Chlorwasserstoffsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich in diesem Falle durch die Differentialgleichung

$$(52) \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \frac{(a-x)}{\left(\frac{b}{2} + x\right)}$$

ausdrücken, die nach Einführung von relativen Konzentrationen ($x = ax'$ und $b = ab'$) die Gestalt

$$(53) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{\left(\frac{b'}{2} + x'\right)}$$

annimmt. Ihr Integral lautet dann:

$$(54) \quad \frac{k_0}{a} = \frac{1}{t} \left\{ 2.302 \left(1 + \frac{b'}{2} \right) \log \frac{1}{(1-x')} - x' \right\}.$$

Mittelst dieser letzten Gleichung haben wir nun die Ergebnisse von drei Versuchsreihen berechnet, in denen den Lösungen der Brombernsteinsäure verschiedene Mengen von Salpetersäure zugesetzt waren, und erhielten für k_0/a die in den folgenden Tabellen 55 bis 57 zusammengestellten Zahlenwerte.

Tabelle 55.

$a = 0.05$; $\text{HNO}_3 = b = 0.01$; $b' = 0.2$,
Temp. 75°

t	x'	$1 + \frac{b'}{2}$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
60	0.2971	1.097	151
90	0.3741	1.094	157
120	0.4313	1.094	158
180	0.5282	1.092	165
240	0.5858	1.102	160
300	0.6420	1.094	162
360	0.6887	1.091	165
450	0.7320	1.101	159
630	0.8071	—	159
		1.100	159.5

$$\frac{b'}{2} = 0.10; k_0 \cdot 10^5 = 79.7$$

Tabelle 56.

$a = 0.05$; $\text{HNO}_3 = b = 0.025$; $b' = 0.5$,
Temp. 75°

t	x'	$1 + \frac{b'}{2}$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
60	0.2068	1.270	(138)
90	0.2894	1.251	153
120	0.3412	1.249	150
180	0.4372	1.258	156
240	0.4931	1.270	148
300	0.5581	1.255	154
360	0.6063	1.244	156
435	0.6472	1.262	151
630	0.7357	—	147
1200	0.8883	—	154
		1.250	152

$$\frac{b'}{2} = 0.25; k_0 \cdot 10^5 = 76.0$$

Tabelle 57.

$a = 0.025$; $\text{HNO}_3 = b = 0.025$; $b' = 1.10$; Temp. 75°

t	x'	$1 + \frac{b'}{2}$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$	t	x'	$1 + \frac{b'}{2}$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1367	1.56	279	270	0.6259	1.48	314
60	0.2446	1.57	294	360	0.7050	1.51	303
90	0.3310	1.51	302	510	0.7991	1.48	315
120	0.4101	1.48	318	630	0.8346	1.54	296
180	0.5252	1.45	329			1.51	305

$$\frac{b'}{2} = 0.50; k_0 \cdot 10^5 = 76.2$$

In der dritten Kolonne dieser Tabellen haben wir zunächst die Zahlenwerte des Exponenten $q = (1 + b') = (1 + b'/2)$ angegeben, die sich aus der Integralgleichung (54) ergaben, falls in derselben $k_0 = 0.0000769$ gesetzt wurde. Wie man sieht, sind diese Zahlenwerte für q tatsächlich konstant, wobei ihr arithmetischer Mittelwert (1.51) fast genau $(1 + b'/2) = 1.50$ gleich ist. Mit Hilfe dieses

Zahlenwertes von $q = 1.50$ haben wir dann nach der Integralgleichung (54) die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet und erhielten für k_0 folgende arithmetische Mittelwerte:

$a =$	0.05	0.05	0.025
$b =$	0.01	0.025	0.025
$b'' = b'/2 =$	0.10	0.25	0.50
$k_0 \cdot 10^8 =$	79.7	76.0	76.2 = 77.3.

Also als Endresultat erhielten wir $k_0 = 0.0000773$, welcher Zahlenwert mit dem früher gewonnenen $k_0 = 0.0000769$ fast identisch ist.

Dieses merkwürdige Ergebnis deutete darauf hin, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure nicht nur durch Gegenwart von Wasserstoffionen, sondern auch durch diejenige von Bromionen gehemmt werden muß. Zur Prüfung dieser Schlußfolgerung wurden nun entsprechende Versuche angestellt, zu deren Besprechung wir jetzt übergeben.

b) Einfluß der Zusätze des Natriumbromids und des Kaliumbromids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

Die Versuche mit Zusätzen von Natriumbromid und Kaliumbromid haben ergeben, daß durch die Gegenwart dieser Salze die Zersetzung der Brombernsteinsäure derart gehemmt wurde, daß die ursprüngliche Geschwindigkeitsgleichung

$$(55) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \frac{(1-x')}{x'}$$

ihre Gültigkeit vollkommen einbüßte und durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(56) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \frac{(1-x')}{(b''+x')}$$

ersetzt werden mußte, in welcher $b'' = b'/n = b/na$ bedeutete, wobei n im allgemeinen größer als 2 war.

Die Gültigkeit dieser neuen Geschwindigkeitsgleichung (56) wurde auf dieselbe Weise festgestellt, wie wir dies mit der Geschwindigkeitsgleichung (52) für die Lösungen der Brombernsteinsäure in Gegenwart von Salpetersäure getan haben. Es wurde nämlich zuerst der Zahlenwert des Quotienten $q = (1 + b'') = (1 + b'/n)$ mittels der Integralgleichung (28) berechnet, indem wir in derselben $k_0 = 0.0000769$ setzten. Man ersieht aus den Zahlendaten der dritten

Kolonnen der folgenden Tabellen 58 bis 64, daß sich für q im allgemeinen genügend konstante Zahlenwerte ergaben. Ihre arithmetischen Mittelwerte benutzten wir dann, um mittels der Integralgleichung (28) die Zahlenwerte der betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten k_0/a zu berechnen.

Tabelle 58.

$\alpha = 0.05$; NaBr = $b = 0.01$; $b' = 0.2$;
Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1805	1.14	(128)
60	0.2949	1.11	149
90	0.3700	1.10	154
120	0.4278	1.10	155
150	0.4793	1.09	159
240	0.5812	1.09	157
300	0.6428	1.07	163
360	0.6801	1.08	159
450	0.7258	1.10	155
600	0.7931	1.09	157
		1.10	155

$$b'' = 0.10 = \frac{b'}{2}; k_0 \cdot 10^5 = 77.5$$

Tabelle 60.

$\alpha = 0.05$; KBr = $b = 0.01$; $b = 0.2$;
Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1895	1.12	138
60	0.2884	1.12	143
90	0.3677	1.10	152
120	0.4245	1.10	152
150	0.4736	1.10	155
240	0.5898	1.08	163
300	0.6429	1.07	163
360	0.6771	1.09	157
450	0.7300	1.09	158
600	0.7985	1.07	160
		1.10	154

$$b'' = 0.10 = \frac{b'}{2}; k_0 \cdot 10^5 = 77.0$$

Tabelle 59.

$\alpha = 0.05$; NaBr = $b = 0.05$; $b' = 1.0$;
Temp. 72°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1202	1.30	158
60	0.2050	1.30	159
90	0.2694	1.30	157
120	0.3282	1.29	161
180	0.4141	1.29	159
240	0.4723	1.31	152
300	0.5360	1.30	157
360	0.5791	1.31	154
510	0.6627	1.33	149
540	0.6768	1.34	149
690	0.7421	1.33	150
1200	0.8798	1.29	158
		1.31	155

$$b'' = 0.31 = \frac{b'}{3.225}; k_0 \cdot 10^5 = 77.5$$

Tabelle 61.

$\alpha = 0.05$; KBr = $b = 0.025$; $b' = 0.5$;
Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{a} \cdot 10^5$
30	0.1677	1.16	150
60	0.2655	1.16	154
90	0.3413	1.15	159
120	0.3942	1.16	156
180	0.4843	1.15	158
240	0.5383	1.17	149
360	0.6497	1.15	157
450	0.7071	1.14	159
670	0.7840	1.18	148
1440	0.9310	1.18	151
		1.16	154

$$b'' = 0.16 = \frac{b'}{3.125}; k_0 \cdot 10^5 = 77.0$$

Tabelle 62.

 $\alpha = 0.05$; KBr = $b = 0.05$; $b' = 1.0$

Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$	t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0.1202	1.30	158	300	0.5362	1.30	157
60	0.2050	1.29	159	480	0.6491	1.32	151
90	0.2694	1.30	157	660	0.7301	1.33	149
120	0.3235	1.30	157	1200	0.8707	1.33	151
210	0.4412	1.31	153			1.31	154
240	0.4720	1.32	152				

$$b'' = 0.31 = \frac{b'}{3.225}; k_0 \cdot 10^5 = 77.0$$

Tabelle 63.

 $\alpha = 0.05$; KBr = 0.10 ; $b' = 2.0$;

Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0.1280	1.271	181
60	0.2311	1.231	197
90	0.2544	1.340	151
105	0.2900	1.318	157
120	0.3171	1.315	158
150	0.3612	1.320	157
240	0.4612	1.343	150
300	0.5108	1.360	147
330	0.5333	1.367	146
420	0.5920	1.381	143
540	0.6595	1.384	143
		1.330	157

$$b'' = 0.33; k_0 \cdot 10^5 = 78.5$$

Tabelle 64.

 $\alpha = 0.025$; KBr = 0.025 ; $b' = 1.0$

Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0.1709	1.406	(254)
60	0.3062	1.343	294
90	0.4131	1.295	322
150	0.5413	1.287	324
210	0.6277	1.289	322
240	0.6623	1.290	321
330	0.7407	1.300	315
420	0.7906	1.332	303
480	0.8190	1.343	299
		1.320	312

$$b'' = 0.32; k_0 \cdot 10^5 = 78.0$$

Aus diesen Versuchsreihen ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstante k_0 folgende Mittelwerte:

mit NaBr = b mit KBr = b

$\alpha = 0.05$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.025
$b = 0.01$	0.05	0.01	0.025	0.05	0.10	0.025	
$b' = 0.20$	1.00	0.20	0.50	1.00	2.00	1.00	
$b'' = 0.10$	0.31	0.10	0.16	0.31	0.33	0.32	
$k_0 \cdot 10^5 = 77.5$	77.5	77.0	77.0	77.0	78.5	78.0	= 77.5.

Also als Gesamtmittelwert erhielten wir für die Geschwindigkeitskonstante $k_0 = 0.0000775$, welcher Zahlenwert von dem früheren $k_0 = 0.0000769$ nur wenig verschieden ist.

Das interessanteste Ergebnis dieser Messungen besteht darin, daß bei geringen Zusätzen von Alkalibromiden das Verhältnis $b' : b'' = 2.0$ ist, also denselben Wert aufweist, wie bei Zusätzen von Salpetersäure. Bei geringen Zusätzen von Bromiden ist also die hemmende Wirkung der Bromionen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure ebenso groß wie diejenige der Wasserstoffionen, dagegen vermindert sich bei größeren Zusätzen von Alkalibromiden deren hemmende Wirkung dermaßen, daß b'' einem Grenzwert von 0.33 zustrebt. Diese Tatsache würde darauf hindeuten, daß zwischen den in Lösung befindlichen Bromionen und den während des Zersetzungsprozesses entwickelten Wasserstoffionen sich ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellt, durch den die hemmende Wirkung der Bromionen auf die Geschwindigkeit des betrachteten Prozesses gewissermaßen gedämpft wird.

c) Einfluß der Zusätze des Natriumchlorids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

Ebenso wie Bromionen scheinen auch die Chlorionen einen stark hemmenden Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure auszuüben, wie aus den Zahlendaten der folgenden Tabelle 65 zu ersehen ist, in welcher die Ergebnisse unserer Geschwindigkeitsmessungen in Gegenwart von Zusätzen von Natriumchlorid zusammengestellt sind.

Tabello 65.

$\alpha = 0.05 \text{ m}$; $\text{NaCl} = b = 0.025$; $b' = 0.5$

Temp. 75°

t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$	t	x'	$1 + b''$	$\frac{k_0}{\alpha} \cdot 10^5$
30	0.1885	1.12	153	180	0.5018	1.12	155
45	0.2534	1.10	164	255	0.5601	1.15	144
60	0.2905	1.11	156	330	0.6181	1.17	139
90	0.3860	1.08	179	600	0.7172	(1.23)	(116)
120	0.4390	1.08	173			1.12	152

$$b'' = 0.12 = \frac{b'}{4.16}; k_0 = 0.000076$$

12. Allgemeine Schlußfolgerungen.

Durch die zuletzt besprochenen Versuche mit Zusätzen der Alkalibromide wurde nachgewiesen, daß außer den Wasserstoffionen auch die Bromionen einen hemmenden Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure ausüben und daß diese ihre hemmende Wirkung im allgemeinen derjenigen der Wasserstoffionen gleich ist. In Anbetracht dessen bedarf unsere ursprüngliche Differentialgleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

$$(57) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{x'}$$

einer entsprechenden Berichtigung. Sie muß nämlich folgendermaßen lauten:

$$(58) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a} \cdot \frac{(1-x')}{2x'}$$

denn die Summe der relativen Konzentrationen der beiden Ionen der Bromwasserstoffsäure, die eine hemmende Einwirkung auf den Fortgang der Reaktion ausüben, ist nicht x' , sondern gleich $2x'$. In Übereinstimmung damit stellt die mittels der Gleichung (57) berechnete Geschwindigkeitskonstante $k_0 = 0.0000769$ nur die Hälfte der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante k dar, die also gleich $k = 2k_0 = 0.000154$ sein muß.

Ebenso für Versuche mit Zusätzen der freien Bromwasserstoffsäure und der freien Chlorwasserstoffsäure muß der betreffenden Geschwindigkeitskonstante die Gestalt

$$(59) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a} \cdot \frac{(1-x')}{2(b'+x')}$$

zukommen, also $k = 2k_0 = 0.000154$ sein.

Dagegen wird die betreffende Geschwindigkeitsgleichung für Versuche mit Zusätzen der freien Salpetersäure die Gestalt

$$(60) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a} \cdot \frac{(1-x')}{2\left(\frac{b'}{2} + x'\right)}$$

haben, also ebenfalls $k = 2k_0 = 0.000155$ sein.

Was nun die Versuche mit Zusatz äquivalenter Mengen des Natriumsulfats anbetrifft, so werden in diesem Falle die während der Reaktion entstehenden Wasserstoffionen zum größten Teil durch das vorhandene Natriumsulfat gebunden. Ihre Konzentration in der Versuchungslösung wird also im Verhältnis zu derjenigen der Bromionen sehr gering sein, und da die hemmenden Wirkungen dieser beiden Ionenarten gewissermaßen gekoppelt zu sein scheinen, so wird unsere ursprüngliche Geschwindigkeitsgleichung

$$(61) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a} \cdot \sqrt{Q_1}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

ihre Gültigkeit behalten und dementsprechend $k = k_{1/2}/\sqrt{Q_1} = 0.000154$ sein.

Dieselben Verhältnisse werden für Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit der sauren wie auch der neutralen Alkalisalze der Brombernsteinsäure bestehen. Die früher aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen für diese Prozesse:

$$(62) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a} \cdot \sqrt{Q_2}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

und

$$(63) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_1}{\sqrt{Q_3}} \cdot \frac{(1-x')\sqrt{(1-x')}}{\sqrt{x'}}$$

behalten weiterhin ihre Gültigkeit, ebenso wie die nach ihnen berechneten Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{Q_2}} = 0.000147$$

und

$$k = \frac{k_1}{\sqrt{Q_3}} = 0.000160.$$

Schließlich was die Versuche mit Zusätzen der Alkalibromide und der Alkalichloride anbetrifft, so wird die Geschwindigkeit der betreffenden Vorgänge durch die Differentialgleichung

$$(64) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{2 \left(\frac{b'}{2n} + x' \right)}$$

ausgedrückt, also $k = 2k_0$ sein. Dementsprechend ergeben sich als

Mittelwerte der eigentlichen Geschwindigkeitskonstante in Gegenwart von:

NaBr	$k = 2k_0 = 0.000155$
KBr	$k = 2k_0 = 0.000155$
NaCl	$k = 2k_0 = 0.000152.$

Berücksichtigt man die eben teilweise vorgenommenen Veränderungen der Gestalt der betreffenden Geschwindigkeitsgleichungen, so ergeben sich aus den bei der Temperatur von 75° ausgeführten Messungen die in der Tabelle 66 zusammengestellten Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstante k .

Aus diesen siebenunddreißig Versuchsreihen, die bei der Temperatur von 75° unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, bekamen wir also für die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure und deren Salzen denselben numerischen Wert für die Geschwindigkeitskonstante, nämlich $k \equiv 0.000154$. Hiemit wäre die Kinetik dieses Prozesses zum größten Teil erledigt, obwohl nicht alle hiehergehörigen Fragen ganz einwandfrei aufgeklärt und gedeutet werden konnten.

Zugleich haben wir durch diese Untersuchung die Realität der Geschwindigkeitsgleichung der einfachen negativen Autokatalyse von der Gestalt

$$(65) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{x}$$

in einem so weiten Umfange nachgewiesen, wie dies bis jetzt nur in wenigen Ausnahmefällen für die einfachsten Geschwindigkeitsgleichungen durchgeführt wurde.

13. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure in wässrigen Lösungen einer methodischen Untersuchung in der Temperatur von 75° unterworfen, die Folgendes ergeben hat:

1. Die Geschwindigkeit des genannten Vorganges wird durch die Differentialgleichung nullter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{2x}$$

genau wiedergegeben, in welcher $(a-x)$ die jeweilige Konzentration

Tabelle 66.

Temp. 75°

Temp. 75°

Tab.	a	b	k · 10 ⁶	Tab.	a	b	k · 10 ⁶
reine Säure				saures Salz			
4	0·10	—	154	43	0·05	—	144
5	0·075	—	153	44	0·0974	—	150
6	0·05	—	154	neutrales Salz			
7	0·025	—	153	47	0·10	—	160
8	0·05	—	154	48	0·075	—	159
mit HBr				49	0·05	—	160
18	0·10	0·010	153	50	0·05	—	157
19	0·05	0·005	154	mit HNO ₃			
20	0·05	0·010	152	55	0·05	0·01	159
21	0·05	0·0125	152	56	0·05	0·025	152
22	0·05	0·025	158	mit NaBr			
23	0·05	0·050	151	58	0·05	0·010	155
24	0·025	0·025	154	59	0·05	0·050	155
25	0·025	0·0125	155	mit KBr			
mit HCl				60	0·05	0·01	154
27	0·05	0·005	155	61	0·05	0·025	154
28	0·05	0·010	155	62	0·05	0·05	154
mit Essigsäure				63	0·05	0·10	157
29	0·05	0·0125	153	64	0·025	0·025	156
30	0·05	0·025	154	mit NaCl			
31	0·05	0·050	154	65	0·05	0·025	152
mit Na ₂ SO ₄				Mittelwert: 154			
34	0·10	0·10	155				
35	0·075	0·075	155				
36	0·05	0·05	151				

der unzersetzten Brombernsteinsäure und x die Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs bedeuten.

2. Für die Geschwindigkeitskonstante k wurden bei verschiedenen Temperaturen folgende Zahlenwerte erhalten:

$$\begin{array}{rcccl} t = & 65^\circ & 75^\circ & 85^\circ & \\ k \cdot 10^3 = & 52.4 & 154 & 400, & \end{array}$$

aus denen sich folgende thermische Koeffizienten (τ) der Geschwindigkeitskonstante ergeben:

$$\begin{array}{rcc} \text{für den Temperaturintervall} & 65^\circ-75^\circ & 75^\circ-85^\circ \\ \tau = & 2.93 & 2.60. \end{array}$$

Hieraus berechnet sich die Aktivierungswärme der Bernsteinsäuremolekeln zu $A = 24600$ cal.

3. Die verzögernde autokatalytische Wirkung auf den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der Brombernsteinsäure wird durch den entstehenden Bromwasserstoff (x), eigentlich durch dessen Wasserstoffionen und Bromionen ($2x$) ausgeübt. Deshalb verläuft die genannte Reaktion in Gegenwart eines Überschusses von Bromwasserstoffsäure ($2b$) gemäß der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{2(b+x)},$$

wobei für k in der Temperatur von 75° der Zahlenwert $k = 0.000154$ erhalten wurde, der mit dem vorherigen identisch ist.

4. In Gegenwart von Zusätzen äquivalenter Mengen des Natriumsulfats verläuft die Zersetzung der Brombernsteinsäure gemäß der Geschwindigkeitsgleichung halbigter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{\rho_1} \cdot \sqrt{x}},$$

in welcher ρ_1 die Dissoziationskonstante des Sulfations HSO_4^- bedeutet. Für die Geschwindigkeitskonstante k' wurde in der Temperatur von 75° der frühere Zahlenwert $k = 0.000154$ erhalten.

5. Die Zersetzung der sauren Alkalisalze der Brombernsteinsäure verlief nach einer analogen Geschwindigkeitsgleichung halbigter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{\rho_2} \cdot \sqrt{x}},$$

in welcher ϱ_2 die Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure bedeutet. Für die betreffende Geschwindigkeitskonstante wurde auch in diesem Falle fast derselbe Zahlenwert $k = 0.000148$ erhalten.

6. Die Zersetzung der normalen Alkalisalze der Brombernsteinsäure verlief nach der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)\sqrt{a-x}}{\sqrt{\varrho_3} \cdot \sqrt{x}},$$

in welcher ϱ_3 die Dissoziationskonstante der entstehenden Fumarsäure bedeutet. Als Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante ergab sich wiederum der Zahlenwert $k = 0.000160$, der von den früheren nur wenig verschieden ist.

7. Die Zusätze von Salpetersäure haben auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure einen hemmenden Einfluß ausgeübt, der jedoch zweimal schwächer war als derjenige, den die Zusätze von Bromwasserstoff und von Chlorwasserstoff bewirkt hatten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in diesem Falle durch die Differentialgleichung nullter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{2\left(\frac{b}{2} + x\right)}$$

ausgedrückt, in welcher b die Konzentration der zugesetzten Salpetersäure bedeutet. In der Temperatur von 75° wurde auch in diesem Falle der frühere Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante $k = 0.000155$ erhalten.

8. Auch Zusätze von Bromiden der Alkalimetalle übten einen stark hemmenden Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure aus, wobei das Zeitgesetz dieser Reaktion sich durch die Differentialgleichung nullter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{2\left(\frac{b}{2n} + x\right)}$$

darstellen ließ, in welcher b die Konzentration der zugesetzten Alkalibromide und n einen Zahlenfaktor bedeutete, der größer als eins war. In der Temperatur von 75° wurde für die betreffende Geschwindigkeitskonstante derselbe Zahlenwert $k = 0.000155$ erhalten.

9. Für Versuche mit Zusätzen von Natriumchlorid galt dieselbe Geschwindigkeitsgleichung wie im vorigen Falle und für die betreffende Geschwindigkeitskonstante ergab sich derselbe Zahlenwert $k = 0.000152$.

10. Als arithmetischer Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure und ihren Alkalisalzen in der Temperatur von 75° ergab sich $k = 0.000154$.

Resumé.

Es wurde die Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure einer methodischen Untersuchung unterworfen, welche ergeben hat, daß dieser Prozeß sowohl durch die sich bildenden Wasserstoff- wie auch Bromionen autokatalytisch gehemmt wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure ließ sich durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{2x}$$

ausdrücken, wobei in 75° für k der Zahlenwert $k = 0.000154$ resultierte. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in Gegenwart von Zusätzen des HBr, HCl, HNO₃, Na₂SO₃, NaBr, KBr und NaCl ließ sich durch entsprechend modifizierte Differentialgleichungen ausdrücken, die für k denselben Mittelwert $k = 0.000154$ ergaben.

Warschauer Polytechnikum, Institut für anorganische Chemie.



nr 287