

## Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen.

von Á. v. Kiss.

Nach Untersuchungen von I. BOSSÁNYI und P. VASS.

### 1. Einleitung.

Der Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen wurde zuerst in dem hiesigen Laboratorium bei der Persulfat-Jodionenreaktionen untersucht.<sup>1)</sup> Diese Resultate wurden etwas später von Prasad, Mankodi und Godbole<sup>2)</sup> bestätigt. Nachher haben wir dieselbe Frage bei der Ferri-Jodionenreaktion<sup>3)</sup> behandelt. Alle beiden Reaktionen weisen aber Störungen auf, so ist es notwendig, dass die gefundenen Regelmässigkeiten auch bei einer ungestört vor sich gehenden Reaktion untersucht werden. Als solche haben wir die Monobromazetat-Thiosulfationreaktion angesehen, welche nach den sehr genauen Untersuchungen von mehreren Forschern<sup>4)</sup> glatt bimolekular vor sich geht.

Diesmal wollen wir die Frage beantworten:

Wie änderst sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Ionenstärke der Lösung in wässrigen Lösungen von verschiedenen Nichtelektrolyten, d. h. im Medien mit verschiedenen  $D$  des Lösungsmittels.

Alle Versuche wurden bei  $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$  bei zerstreutem Tageslichte ausgeführt. Die Bromessigsäure p. a. Kahlbaum-

---

<sup>1)</sup> Á. v. Kiss und L. Hatz, Rec. trav. chim. 48 (1929) 7.

<sup>2)</sup> M. Prasad, C. L. Mankodi und R. D. Godbole, Journ. Indian Chem. Soc. 7 (1930) 59.

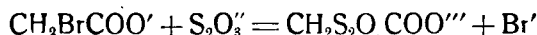
<sup>3)</sup> Á. v. Kiss und P. Vass, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 206 (1932) 196.

<sup>4)</sup> Slator, Journ. Chem. Soc. 87 (1905) 481. S. Krapivin, Zeitschr. phys. Chem. 82 (1913) 439. A. N. Kappana, Journ. Indian Chem. Soc. 6 (1929) 45. V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 3341. V. K. La Mer und R. W. Fessenden, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.

Schering wurde in Vakuum bei 10 mm. Hg Druck überdestilliert und im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt. Ihr Bromessigsäuregehalt hat sich 99,6—99,9% ergeben. Das Natriumthiosulfat p. a. Merck wurde ohne vorherige Reinigung verwendet. Alle übrigen benützten Stoffe waren p. a. oder puriss. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Bei der Reinigung der Nichtelektrolyten haben wir aus später ersichtlichen Gründen danach gestrebt, dass sie keine Spuren von Säuren als Verunreinigung enthalten sollen. Zur Bereitung der Reaktionslösung wurde aus Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

## 2. Die Messmethode und der Mechanismus der Reaktion.

Bei der besprechenden Reaktion:



haben wir die Abnahme der Thiosulfatkonzentration mit Jodlösung titrimetrisch verfolgt. Dabei haben wir die reichen Erfahrungen von La Mer<sup>5)</sup> verwertet. Da die genannten Forscher die Fehlerquellen der Messmethode ausführlich besprochen haben, so sehen wir von deren Wiedergabe ab. Weil wir keine zu verdünnte Lösungen benützt haben, so haben wir die Versuche nicht in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Diese Versuche wurden mit der Integralform der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \dots \dots \dots 1.$$

berechnet. Hier bedeuten a und b die molaren Anfangskonzentrationen der Monobromacetat- und der Thiosulfationen und x ist die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge.

Bei den in rein wässerigen Lösungen ausgeführten Versuchen hat sich gezeigt, dass diese Reaktion von Wasserstoffionen sehr stark beschleunigt wird. (Siehe die Daten der Tabellen 1—3.)<sup>6)</sup> Um vergleichbare Resultate zu bekommen, haben wir bei den definitiven Versuchen die Monobromessigsäurelö-

<sup>5)</sup> V. K. La Mer Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 3341. V. K. La Mer und R. M. Fessenden, Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1932) 2351.

<sup>6)</sup> Mit dem Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse wollen wir uns in einem späteren Beitrage beschäftigen.

sung, Phenolphthaleine als Indikator benützt, genau neutralisiert.

Unsere in neutraler Lösung ausgeführten Versuche geben

*Tabelle 1.*

$a = 0,0025$ ,  $b = 0,00125$  mol.

t. Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,379	—
30	0,566	—
60	0,679	0,360
90	0,778	0,361
120	0,851	0,361
150	0,907	0,344
215	1,018	0,359

Mittel: 0,357

*Tabelle 2.*

$a = 0,0025$ ,  $b = 0,00125$ ,  
 $\text{CH}_2\text{BrCOOH} = 0,000625$  mol.

t. Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,256	—
30	0,421	—
60	0,565	1,70
90	0,668	1,62
120	0,763	1,60
150	0,836	1,54

*Tabelle 3.*

$a = 0,0025$ ,  $b = 0,00125$ ,  
 $\text{HCl} = 0,000625$  mol.

t. Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,219	—
60	0,425	1,71
170	0,682	1,74
240	0,782	1,69
330	0,862	1,63

mit 4—5% niedrigere Werte als La Mer<sup>7</sup> gefunden hat. Sie stimmen aber mit den, von Krapivin<sup>8</sup>) und von Kappana<sup>9</sup> gewonnenen Daten gut überein. Die Ursache dessen können wir darin finden, dass La Mer und seine Mitarbeiter vielleicht in schwach saurer Lösung gearbeitet haben.

Da der Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion von Kappana nur bei Aethylalkohol und Rohrzucker untersucht wurde, so müsste entschieden werden, ob die wässerigen Lösungen der zu benützenden Nichtelektrolyten den Mechanismus der Reaktion nicht ändern. Dabei wurden die

<sup>7</sup>) V. K. La Mer 1. c.

<sup>8</sup>) S. Krapivin, Zeitschr. phys. Chem. 82 (1913) 439

<sup>9</sup>) A. N. Kappana, Journ. Indian Chem. Soc. 6 (1929) 45.

Reaktionskomponenten in verschiedenen Anfangskonzentrationen (0,000625—0,01 mol) benützt und mit der Nichtelektrolytenkonzentration würde so weit als möglich hinaufgegangen. Da die Empfindlichkeit der Stärkelösung als Indikator in Gegenwart von Nichtelektrolyten sich ändert, so haben wir sie experimentell bestimmt und als Korrektion angebracht. (In der Tabelle 4 werden die zur Blaufärbung der Lösung nötigen Jodkonzentrationen in g Äquivalenten, mit  $10^5$  multipliziert, angegeben. Bei reines Wasser ist die benützte Korrektion 0,000010).

Der Kürze wegen wird bei jedem Nichtelektrolyten nur ein Versuch im extenso wiedergegeben. (Siehe die Tabellen 5—11.) Bei den übrigen werden nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten an entsprechenden Stellen angegeben. Wie ersichtlich, bekommt man gute Konstanten. Ein Zeichen dafür, dass von den benützten Nichtelektrolyten der Me-

Tabelle 4.

Konz.	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	mol.
CH <sub>3</sub> OH	1,2	1,4	1,7	2,0	2,3	2,4	2,6	—	—	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,2	1,4	1,7	2,2	3,0	3,6	4,2	4,8	5,4	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1,0	1,1	1,4	1,6	—	—	—	—	—	
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	2,1	2,3	2,6	2,8	3,0	3,3	3,5	—	—	
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,4	1,7	2,2	2,7	3,0	—	—	—	—	
Rohrzucker	0,25	m = 2,5; 0,5 m = 3,3; 1,0 m = 3,6.								

Tabelle 5.

a = b = 0,010,  
CH<sub>3</sub>OH = 6,0 mol.

t Min.	x · 10 <sup>3</sup>	k
0	0,815	—
10	1,161	—
20	1,486	0,420
35	1,930	0,421
55	2,444	0,418
80	3,002	0,435
110	3,575	0,416
145	4,233	0,436
185	4,736	0,429

Mittel : 0,425

Tabelle 6.

a = b = 0,0025,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 8,0 mol.

t Min.	x · 10 <sup>3</sup>	k
0	0,104	—
65	0,205	(0,283)
160	0,344	0,290
440	0,666	0,291
735	0,918	0,292
1450	1,310	0,292
1945	1,482	0,290
	Mittel :	0,291

Tabelle 7.

$a = b = 0,010$   
 $C_3H_7OH = 4,0$  mol.

t Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,426	—
10	0,796	0,420
20	1,180	0,464
35	1,606	0,436
55	2,208	0,452
80	2,845	0,459
110	3,408	0,447
145	4,022	0,451
185	4,511	0,437
230	5,118	0,454

Mittel: 0,447

Tabelle 8.

$a = b = 0,00125$ ,  
 $CH_3COCH_3 = 2,0$  mol.

t Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,043	—
420	0,215	0,324
895	0,325	0,323
1350	0,454	0,318
1980	0,560	0,325
2810	0,669	0,327

Mittel: 0,324

Tabelle 9.

$a = b = 0,001875$ ,  
 Rohrz. = 0,5 mol.

t Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	0,150	—
72	0,226	0,370
180	0,321	0,354
365	0,473	0,362
740	0,705	0,372
1360	0,960	0,377
1965	1,118	0,377

Mittel: 0,370

Tabelle 10.

$a = b = 0,010$ ,  
 $CO(NH_2)_2 = 2,0$  mol.

t Min.	$x \cdot 10^3$	k
0	1,062	—
11	1,534	0,567
20	1,848	0,539
34	2,368	0,563
55	2,967	0,551
79	3,601	0,562
110	4,213	0,554
144	4,799	0,558
182	5,324	0,559

Mittel: 0,559

chanismus der Reaktion nicht geändert wird. So eignen sie sich zur Untersuchung der eingangs gestellten Fragen.

### 3. Die Kontrolle der Brönsted-Debye-Hückelschen Gleichung.

#### a) Allgemeine Anmerkungen.

Nach Brönsted<sup>10)</sup> besteht die Beziehung:

$$k = h^{\frac{1}{2}} f_2 / f_3 \quad \dots \quad 2.$$

<sup>10)</sup> J. N. Brönsted, Zeitschr. phys. Chem. 102 (1922) 119.

Hier ist  $k$  die übliche Geschwindigkeitskonstante,  $h$  ist die Brönstedsche, von der Ionenstärke der Lösung unabhängige Konstante.  $f_1$  und  $f_2$  sind die Aktivitätskoeffizienten der Monobromacetat- und Thiosulfationen,  $f_3$  ist der Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes, des  $\text{CH}_2\text{BrCOO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3'''$ -Ions.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $f_1$ — $f_3$  kann die Gleichung:

$$-\log f = \frac{350,2n^2\sqrt{\mu}}{D^{3/2}} \dots \dots \dots 3.$$

dienen.<sup>11)</sup> Hier ist 350,2 ein Zahlenfaktor<sup>12)</sup>  $n$  ist die Ladungszahl des Ions,  $\mu$  die Ionenstärke der Lösung nach Lewis<sup>13)</sup> und  $D$  die Dielektrizitätskonstante der Lösung. Aus den Gleichungen 2 und 3 erhält man:

$$\log k = \log h + A\sqrt{\mu} \quad A = \frac{4 \cdot 350,2}{D^{3/2}} \dots \dots 4.$$

Die Gültigkeit der Formel 4 kann man so prüfen, dass man in Lösungsmitteln mit verschiedenen  $D$  bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten, d. h. bei variabler Ionenstärke der Lösung Versuche ausführt. Bei der Gültigkeit der Gleichung 4 sollen die, aus den experimentell gefundenen  $k$ -Werten nach der Formel 4 berechneten  $h$ -Werte bei demselben Lösungsmittel (d. h. mit gleicher  $D$ ) von der Ionenstärke der Lösung unabhängig konstant bleiben. Da mit der  $D$  des Lösungsmittels das Medium selbst geändert wird, so werden die  $h$ -Werte von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ausfallen. Dieser Umstand steht nicht im Wege der geplanten Arbeit. Bei dieser Kontrolle handelt es sich nämlich nicht um absoluten Wert der  $h$ -Konstanten, sondern nur um ihre Unabhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung.

Ein noch anschaulicheres Verfahren der Kontrolle ist, dass man die, zu verschiedenen Konzentrationen gehörigen  $\log k$ -Werte gegen  $\sqrt{\mu}$  aufträgt. Bei der Gültigkeit der Gleichung 4

<sup>11)</sup> P. Deybe und E. Hückel, Phys. Zeitschr. 26 (1925) 22, 93. E. Hückel, *Ergebn. der exakt. Naturw.* 3 (1924) 199.

<sup>12)</sup> Diesbetreffend siehe E. Hückel, *Ergebn. der exakt. Naturw.* 3 (1924) 199.

<sup>13)</sup> E. N. Lewis und N. Randall, *Thermodynamik*, J. Springer (1922) 332.

sollten die Versuchsdaten desselben Lösungsmittels an einer Gerade liegen, deren Neigungstangente mit der, nach der Formel 4 berechneten A-Koeffizienten übereinstimmt.

Die Vorbedingungen dieser Kontrolle sind:

1. Dass in allen als Lösungsmittel benützten Medien die Geschwindigkeit ein und derselben Reaktion gemessen wird. Da die benützten Nichtelektolyten den Mechanismus der Reaktion laut Daten der Tabellen 5—10 nicht geändert haben, hat man Anhaltspunkte dafür, dass diese Bedingung erfüllt wird.

2. Dass das Debye-Hückelsche Grenzgesetz (Gleichung 3) in den benützten Lösungsmittelgemischen seine Gültigkeit behält. Diesbetreffend sind die Versuchsdaten mangelhaft.

So haben Bönsted und Williams<sup>14)</sup> gezeigt, dass sich die Aktivitätskoeffizienten der univalenten Ionen in wässrigen Lösungen von Rohrzucker und Äthyläther mit der D des Lösungsmittels in grossen Zügen im Sinne der Theorie von Debye und Hückel ändern. Zu den Gleichen Resultaten sind Scatchard<sup>15)</sup> in wässrigen Äthylalkohollösungen bei Salzsäure und Lithiumchlorid, Noyes und Baxter,<sup>16)</sup> Nonhebel und Hartley,<sup>17)</sup> King und Partington,<sup>18)</sup> Seward und Schumb,<sup>19)</sup> Hansen und Williams<sup>20)</sup> in wasserfreien bzw. in wässriger Methyl- und Äthylalkohollösungen bei mehreren binären Elektrolyten gekommen. Bei den bi-univalenten und bei den tri-univalenten Elektrolyten haben sich dagegen laut Versuchsdaten der genannten Forschern auch in den Verdünntesten Lösungen sich grosse Abweichungen gezeigt. Kraus und Seward<sup>21)</sup> weiterhin

<sup>14)</sup> J. N. Brönstel und J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1920) 1338. J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 1112.

<sup>15)</sup> G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 2698.

<sup>16)</sup> A. A. Noyes und W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 615.

<sup>17)</sup> G. Nonhebel und H. Hartley, Phil. Mag. 50 (1925) 729.

<sup>18)</sup> F. E. King und J. R. Partington, Trans. Faraday Soc. 23. (1927) 522.

<sup>19)</sup> R. P. Seward und W. C. Schumb, Journ. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 3962.

<sup>20)</sup> L. A. Hansen und J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 2759.

<sup>21)</sup> Ch. A. Kraus und R. P. Seward, Journ. phys. Chem. 32 (1928) 294.

Robinson<sup>22)</sup> haben in Azeton und Isopropylalkohol sogar bei den binären Elektrolyten beträchtliche Abweichungen gefunden. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist im Allgemeinen bei allen Elektrolyttypen schlechter in Lösungsmitteln mit niedriger D. Weiterhin sind die Abweichungen bei den unsymmetrisch aufgebauten Elektrolyten in allen Lösungsmitteln grösser. Diese letztgenannten Abweichungen können aber mit der Theorie von Gronwall, La Mer und Sandved<sup>23)</sup> gut erklärt werden.

3. Dass die Geschwindigkeitsmessungen bei Ionenstärken ausgeführt werden, bei welchen laut früherer Versuchsdaten in rein wässrigen Lösungen von der Gültigkeit der Brönsted-Debye-Hückelschen Gleichung die Rede sein kann.

Nach den vorliegenden Versuchsdaten<sup>24)</sup> wird die Formel 4 in rein wässrigen Lösungen höchstens bis zur Ionenstärke 0,010 und nur in Gegenwart von einwertigen indifferenten Kathionen befolgt. Bei grösseren Konzentrationen ist die Neigung der Geraden kleiner, richtiger die Versuchsdaten liegen nicht mehr an einer Gerade. In Gegenwart von mehrwertigen Kathionen zeigen sich noch solche Anomalien, die nur mit der Zuhilfenahme der Theorie von Gronwall, La Mer und Sandved erklärt werden können.<sup>25)</sup>

Dementsprechend haben wir die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten so gewählt, dass wir fünf Daten zwischen der Ionenstärke 0,0025 und 0,010 haben sollen. Wenn auch die Ionenstärke auf das Vierfache gesteigert wurde, wäre wegen der Kontrolle ein noch breiteres Konzentrationsgebiet vorteilhafter.<sup>26)</sup>

<sup>22)</sup> A. L. Robinson, Journ. phys. Chem. 32 (1928) 1089.

<sup>23)</sup> T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved, Phys. Zeitschr. 29 (1928) 358.

<sup>24)</sup> V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 334. V. K. La Mer und R. W. Fessenden, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.

<sup>25)</sup> Siehe diesbetreffend Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.

<sup>26)</sup> Dem stehen aber die folgenden Schwierigkeiten im Wege: Kleinere Konzentrationen könnten wir wegen der Selbstzersetzung des Thiosulfates während des langen Versuchsdauers. (Siehe diesbetreffend: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.) bzw. wegen der Unempfindlichkeit der Stärkelösung als Indikator besonders in Gegenwart von Nichtelektrolyten nicht nehmen. Endlich sprechen auch die eventuellen Störungen des Reaktionsverlaufes durch die Nichtelektrolyten gegen der zu kleinen Konzen-



4. Dass bei der Berechnung der  $h$ -Werte, bzw. bei der Feststellung der theoretischen Neigungstangente der  $\log k \sqrt{\mu}$  Geraden die richtigen  $D$  der Lösungsmitteln genommen werden. Da die genannten Grössen verkehrt mit  $D^{3/4}$  sich ändern, so muss auf deren Richtigkeit ein grosses Gewicht gelegt werden. Die bei der Berechnung der  $h$ -Werte gebrauchten  $D$  sind an entsprechenden Stellen in den Tabellen angegeben. Sie wurden aus den neuesten und zuverlässigsten Daten, die uns vorlagen, durch graphische Interpolation gewonnen.<sup>27)</sup> Bei diesen Berechnungen wurden nur solchen Daten berücksichtigt, bei welchen die  $D$  des Wassers in der Nähe von 81 angegeben wurde. Aus dem Grunde haben wir die Daten von Twing<sup>28)</sup> und Harrington<sup>29)</sup> an dieser Stelle unberücksichtigt gelassen. Um aber von dem Einflusse der  $D$  Schwankungen ein Bild zu haben, wurden die theoretischen Neigungstangenten nach allen uns zu Verfügung stehenden  $D$ -Werten berechnet (Siehe Tabelle 12). Wie später noch gezeigt wird, erschweren diese Ungenauigkeiten der  $D$ -Werten des Lösungsmittels die Kontrolle der Theorie.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, haben wir Medien mit möglichst verschiedener  $D$  gewählt. Um dies zu erreichen müssten die Nichtelektrolyten in ziemlich grossen Konzentrationen genommen werden. Dieser Umstand hat wieder seine Nachteile wegen der eventuellen Störungen der Reaktion besonders bei kleinsten Konzentrationen der Reaktionskomponenten. Um dies zu eliminieren wurden die Nichtelektrolyten in mehreren Konzentrationen benützt. Ausserdem wurden die Versuche überall, wo sich Abweichungen von der Theorie gezeigt haben, sogar mit ganz neuen Präparaten wiederholt.

---

trationen der Reaktionskomponenten. Diesen Schwierigkeiten zu überwinden ist die Aufgabe der weitem Forschung.

<sup>27)</sup> Bei Methyl-Aethyl- und Propylalkohol wurden die Versuchsdaten von G. G. Salazar, *Ann. So. Esp. Fiz. Quim.* 22 (1924) 275. *Tabl. Ann. VI.* 2. (1924) 708. bei Rohrzucker und Karbamid die von R. Fürth, *Ann. Phys.* 63 (1923) 63. bei Azeton die von P. Drude, *Zeitschr. phys. Chem.* 23 (1897) 267. berücksichtigt.

<sup>28)</sup> C. B. Twing, *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894) 295.

<sup>29)</sup> E. A. Harrington, *Phys. Rev.* 8 (1916) 581.

5. Dass besonders bei Medien mit niedriger  $D$  die Nichtelektrolyten nur in so grossen Konzentrationen benützt werden, dass in ihren Lösungen eine praktisch vollständige elektrolytische Dissoziation der Reaktionskomponenten angenommen werden kann. Diese Bedingung wird bei den von uns benützten Ionenstärken bzw. Nichtelektrolytenkonzentrationen ohne Zweifel erfüllt.

b) *Die Besprechung der Versuchsdaten.*

Wie aus der Daten der Tabellen 11 und 12 ersichtlich<sup>30)</sup> die nach der Formel 4 berechneten  $h$ -Werte fallen mit wach-

*Tabelle 11.*

$H_2O$ ,  $D = 81,12$ ,  $A(\text{ber}) = 1,918$ ,  $A(\text{gef.}) = 1,90$ .

No	$a=b$	$\mu$	$k$	$h$
1	0,000625	0,05000	0,288	0,231
"	"	"	0,302	0,242
2	0,000937	0,06122	0,298	0,227
"	"	"	0,299	0,229
3	0,001250	0,07071	0,324	0,237
"	"	"	0,320	0,234
4	0,001875	0,08660	0,337	0,230
"	"	"	0,328	0,226
5	0,002500	0,1000	0,356	0,229
"	"	"	0,358	0,230
6	0,003750	0,1225	0,368	0,214
7	0,007500	0,1732	0,413	0,192
8	0,0100	0,200	0,456	0,188

sender Ionenstärke der Lösung bei den benützten Lösungsmitteln verschiedener weise ab. Aus diesem Verhalten ist es ziemlich schwer gewisse Regelmässigkeiten herauszuschälen. So haben wir die  $\log k \sqrt{\mu}$ -Geraden mit der theoretischen Neigung ge-

<sup>30)</sup> Hier sind  $k$  die übliche nach der Formel 1 berechnete,  $h$  die nach der Gleichung 4 ermittelte Brönstedtsche Geschwindigkeitskonstante. Im Kopfleisten der Tabellen sind zu finden die Zusammensetzung und die  $D$  des Lösungsmittels, die mit dieser  $D$  nach der Formel 4 berechneten  $A(\text{ber})$ -Werte, weiterhin die experimentell gefundenen  $A(\text{gef.})$ -Koeffizienten. Um Raum zu sparen, werden die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten und die Ionenstärke der Lösung nur bei einer Versuchsreihe (Tabelle 11) angegeben. Bei den übrigen Versuchsreihen weisen die Versuchsnummern auf die entsprechenden Grössen hin.

zogen und an entsprechenden Stellen die Versuchsdaten eingezeichnet. (Siehe die Fig 1.)<sup>31)</sup> Wie ersichtlich schmiegen sich die bei den kleineren Konzentrationen gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten den Geraden ziemlich gut an.<sup>32)</sup> Bei größe-

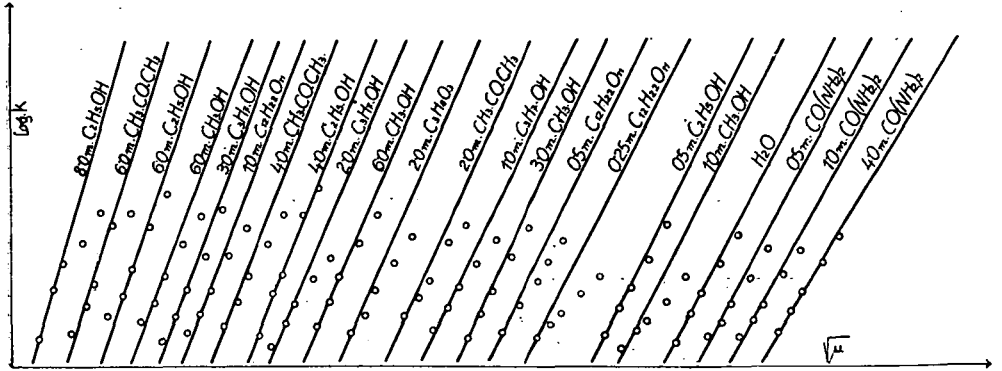


Fig.1

Tabelle 11.

No	k	h	h'	No	k	h	h'
<i>1,0 mol Methylalkohol.</i>				<i>8,0 mol Aethylalkohol.</i>			
D = 79,80, A (ber) = 1,97, A (gef) = 1,42.				D = 56,20, A (ber) = 3,33, A (gef) = 1,62.			
1	0,311	0,248	0,264	1	0,230	0,156	0,190
2	0,323	0,245	0,264	2	0,252	0,158	0,201
3	0,330	0,240	0,262	3	0,265	0,147	0,204
4	9,341	0,230	0,257	4	0,275	0,142	0,199
5	0,355	0,226	0,256	5	0,291	0,135	0,200
<i>3,0 mol Methylalkohol.</i>				<i>1,0 mol Propylalkohol.</i>			
D = 76,70, A (ber) = 2,09, A (gef) = 1,81.				D = 76,30, A (ber) = 2,10, A (gef) = 1,55.			
1	0,285	0,224	0,231	1	0,295	0,232	0,246
2	0,298	0,222	0,231	2	0,306	0,228	0,245
3	0,311	0,222	0,232	3	0,318	0,226	0,246
4	0,330	0,218	0,230	4	0,332	0,229	0,243
5	0,347	0,215	0,229	5	0,348	0,215	0,244

<sup>31)</sup> Die theoretische Neigungstangente der Geraden geben die nach der Formel 4 mit der D des Lösungsmittels berechneten A(ber)-Koeffizienten an. Um das gegenseitige Schneiden der Geraden zu vermeiden wurden die logk-Werte längs der Koordinatenachsen verschoben.

<sup>32)</sup> Die bei der kleinsten Konzentration gewonnenen k-Werte fallen

*6,0 mol Methylalkohol.*

D = 72,10, A (ber) = 2,28

A (gef) = 1,80.

1	0,272	0,209	0,221
2	0,283	0,205	0,219
3	0,296	0,204	0,221
4	0,316	0,201	0,221
5	0,332	0,196	0,219

*2,0 mol Propylalkohol.*

D = 71,20, A (ber) = 2,33,

A (gef) = 1,51.

1	0,287	0,219	0,241
2	0,299	0,215	0,242
3	0,311	0,213	0,243
4	0,325	0,204	0,240
5	0,339	0,198	0,245

*0,5 mol Aethylalkohol.*

D = 79,50, A (ber) = 1,98

A (gef) = 1,83.

1	0,293	0,233	0,237
2	0,307	0,232	0,237
3	0,319	0,231	0,237
4	0,338	0,228	0,235
5	0,360	0,228	0,236

*3,0 mol Propylalkohol.*

D = 66,2, A (ber) = 2,60,

A (gef) = 2,12.

1	0,250	0,185	0,196
2	0,262	0,182	0,194
3	0,276	0,181	0,195
4	0,294	0,175	0,193
5	0,318	0,175	0,195

*4,0 mol Aethylalkohol.*

D = 68,50, A (ber) = 2,47,

A (gef) = 2,39.

1	0,260	0,196	0,197
2	0,280	0,198	0,199
3	0,291	0,196	0,198
4	0,325	0,199	0,202
5	0,342	0,195	0,197

*2,0 mol Azeton.*

D = 75,00, A (ber) = 2,16,

A (gef) = 1,48.

1	0,304	0,237	0,257
2	0,314	0,232	0,255
3	0,323	0,227	0,254
4	0,348	0,226	0,259
5	0,359	0,218	0,255

*6,0 mol Aethylalkohol.*

D = 61,85, A (ber) = 2,88,

A (gef) = 2,00

1	0,253	0,182	0,201
2	0,262	0,175	0,198
3	0,275	0,172	0,199
4	0,297	0,167	0,199
5	0,316	0,163	0,199

*4,0 mol Azeton.*

D = 67,70, A (ber) = 2,52,

A (gef) = 1,82.

1	0,328	0,246	0,266
2	0,342	0,240	0,266
3	0,358	0,238	0,266
4	0,381	0,231	0,265
5	0,401	0,225	0,263

durchschnittlich etwas höher aus, was mit der Selbstzersetzung des Thio-  
sulfates erklärt werden kann:

*6,0 mol Azeton.*

$D = 59,00$ ,  $A(\text{ber}) = 3,09$ ,  
 $A(\text{gef}) = 1,98$ .

1	0,370	0,259	0,295
2	0,389	0,252	0,294
3	0,406	0,244	0,294
4	0,434	0,234	0,293
5	0,464	0,213	0,294

*0,25 mol Rohrzucker.*

$D = 79,20$ ,  $A(\text{ber}) = 1,99$ ,  
 $A(\text{gef}) = 1,00$ .

1	0,325	0,259	0,290
2	0,334	0,252	0,290
3	0,340	0,245	0,289
4	0,354	0,238	0,290
5	0,365	0,231	0,290

*0,5 mol Karbamid.*

$D = 81,90$ ,  $A(\text{ber}) = 1,87$ ,  
 $A(\text{gef}) = 1,48$ .

1	0,334	0,269	0,281
2	0,344	0,264	0,279
3	0,356	0,262	0,279
4	0,371	0,254	0,276
5	0,392	0,255	0,264

*0,5 mol Rohrzucker.*

$D = 77,10$ ,  $A(\text{ber}) = 2,06$ ,  
 $A(\text{gef}) = 0,98$ .

1	0,344	0,271	0,307
2	0,350	0,261	0,305
3	0,358	0,256	0,305
4	0,370	0,245	0,305
5	0,378	0,235	0,302

*1,0 mol Karbamid.*

$D = 84,50$ ,  $A(\text{ber}) = 1,80$ ,  
 $A(\text{gef}) = 1,40$ .

1	0,340	0,276	0,289
2	0,350	0,272	0,287
3	0,363	0,271	0,289
4	0,383	0,267	0,290
5	0,402	0,265	0,291

*1,0 mol Rohrzucker.*

$D = 66,60$ ,  $A(\text{ber}) = 2,58$ ,  
 $A(\text{gef}) = 1,00$ .

1	0,335	0,249	0,299
2	0,342	0,237	0,297
3	0,351	0,231	0,298
4	0,362	0,217	0,297
5	0,377	0,208	0,299

*4,0 mol Karbamid.*

$D = 88,40$ ,  $A(\text{ber}) = 1,69$ ,  
 $A(\text{gef}) = 0,92$ .

1	0,464	0,382	0,417
2	0,475	0,375	0,417
3	0,482	0,366	0,415
4	0,508	0,345	0,423
5	0,518	0,351	0,419

ren Konzentrationen findet man dagegen vom der Zusammensetzung des Mediums abhängigen Abweichungen. Ein Zeichen dafür, dass die Brönsted-Debye-Hückelsche Gleichung bei noch

kleinerer Konzentrationen erfüllt wird. In der Hinsicht sind Versuche im Gange. Diese könnten einstweilen wegen experimentellen Schwierigkeiten nicht abgeschlossen werden.

Durch alle fünf Versuchsdaten kann mehr oder weniger gut eine Gerade gezogen werden, deren Neigungstangente im Kopfleisten der Tabelle 11 als A(gef) angegeben wurde. In der Tabelle 12 sind die A(ber) und A(gef) zusammengestellt und die Abweichungen in % angegeben. Um den Einfluss der D des Lösungsmittels zu zeigen wurden die theoretischen

Tabelle 12.

Lösungsmittel.	D	A (ber)	A (gef)	Abw. in %
Wasser	81,12	1,92	1,90	— 1,04
	79,00	2,00	1,90	— 5,00
	77,00	2,07	1,90	— 10,8
1,0 mol Methylalk.	79,80	1,97	1,42	— 27,9
	74,40	2,18	1,42	— 34,9
3,0 „ „	76,70	2,09	1,81	— 13,4
	72,40	2,27	1,81	— 20,2
6,0 „ „	72,10	2,28	1,80	— 21,0
	0,5 mol Aethylalk.	79,50	1,98	1,83
„ „	80,10	1,95	1,83	— 6,14
	73,90	2,16	1,83	— 15,0
	4,0 „ „	68,50	2,47	2,39
„ „	71,90	2,30	2,39	+ 3,91
	62,60	2,83	2,39	— 15,9
	6,0 „ „	61,85	2,88	2,00
„ „	66,40	2,59	2,00	— 22,8
	56,10	3,33	2,00	— 39,9
	8,0 „ „	56,20	3,33	1,62
„ „	60,70	2,96	1,62	— 45,3
	1,0 mol Propylalk.	76,30	2,10	1,55
„ „	71,60	2,31	1,55	— 33,0
	2,0 „ „	71,20	2,33	1,51
3,0 „ „	66,20	2,60	2,12	— 18,5
	0,5 mol Karbamid	81,90	1,87	1,48
„ „	82,90	1,85	1,48	— 20,5
	1,0 „ „	84,50	1,80	1,40
„ „	81,50	1,90	1,40	— 27,8
	4,0 „ „	88,40	1,69	0,92
„ „	88,00	1,70	0,92	— 46,0

0,25 mol Rohrzuck.	79,20	1,99	1,00	— 49,8
	78,80	2,00	1,00	— 50,0
0,5 „ „	77,10	2,06	0,98	— 52,4
	76,60	2,09	0,98	— 53,3
1,0 „ „	66,60	2,58	1,00	— 59,9
2,0 mol Azeton	75,00	2,16	1,48	— 31,5
4,0 „ „	67,70	2,62	1,82	— 27,8
6,0 „ „	59,00	3,09	1,98	— 35,9

tischen Neigungstangenten mit allen uns zur Verfügung stehenden D-Werten ermittelt. Wie ersichtlich ist die dadurch verursachte Streuung ziemlich beträchtlich und erschwert die Kontrolle der Theorie.

Die experimentell gefundene Neigung ist immer kleiner als die theoretisch erwartete. Die Abweichungen liegen also in der normalen Richtung. Sie sind aber so unregelmässig, dass man nach den jetzigen Versuchsdaten kaum behaupten dürfte, dass Lösungsmitteln mit niedriger D eine grössere Abweichung von der Theorie zeigen werden.

Kappana<sup>33)</sup> hat gezeigt, dass in 20 bzw. in 40%-igen (volum) wässrigen Aethylalkohollösungen zwischen  $\mu = 0,0025$  und  $0,085$  die Neigung der  $\log k \sqrt{\mu}$  Geraden mit za 50% höher ausfällt als die theoretisch erwartete. In 60%-igen Lösung ist sie mit 15% höher. In 80%-igen ist sie mit za 40% niedriger, als der kalkulierte Wert. In 30%-igen Rohrzuckerlösungen zwischen  $\mu = 0,0025$  und  $0,035$  ist die Neigung der Gerade die theoretisch erwartete. In 50%-igen Lösung ist sie mit ungefähr 12% kleiner. Diese Versuchsdaten stehen, wie nach den uns zur Verfügung stehenden Referaten<sup>34)</sup> festzustellen ist, mit den von uns gewonnenen Versuchsdaten im Widerspruche.

Da die gefundenen Abweichungen ungefähr so gross sind, als die welche man bei der Kontrolle der Debye-Hückelschen Gleichung bei gleichen Versuchsbedingungen bis jetzt beobachtet hatte, so werden sie auch in unserem Falle vorwiegend an der Ungültigkeit der Gleichung 3 beruhen. Dazu können sich noch die Störungen von kinetischer Natur gesellen. So z. B. die

<sup>33)</sup> A. N. Kappana, Journ. Indian Chem. Soc. 6 (1929) 419.

<sup>34)</sup> Chem. Abstr. 23 (1929) 5394.

sekundäre kinetische Salzwirkung, d. h. die Aenderung der Konzentrationen der Reaktionskomponenten durch die Komplexbildung mit den Nichtelektrolyten. Weiterhin die Störung des Reaktionsverlaufes. Wegen der Mitwirkung von mehreren Faktoren ist es ziemlich schwer die Ursachen der Abweichungen in den einzelnen Fällen richtig anzugeben. Dazu wäre nötig, dass wir über die Gültigkeit des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes in wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten besser orientiert seien bzw. dass wir bei Ionenreaktionen ein grösseres Versuchsmaterial hätten. Da im hiesigen Laboratorium in beider Richtung Versuche im Gange sind, so möchten wir die eingehende Besprechung dieser Frage solange verschieben, bis uns diese Daten zur Verfügung stehen werden.

Die  $h$ -Werte wurden auch mit  $A(\text{gef})$  berechnet. Diese  $h'$ -Werte (Siehe Tabelle 11) bleiben bei allen Versuchsreihen gut konstant. So kann man mit den gemittelten  $h'$ -Werten und mit den  $A(\text{gef})$ -Koeffizienten nach der Gleichung 4 mindestens innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes die  $k$ -Werte berechnen.

### **Zusammenfassung.**

Es wird die Geschwindigkeit der Monobromazetat- und Thiosulfationenreaktion zwischen Ionenstärken 0,0025 und 0,010 in verschiedenen konzentrierten Lösungen der Nichtelektrolyten Methyl-Aethyl-Propylalkohol, Azeton, Karbamid und Rohrzucker bei 25° C gemessen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wird die Gültigkeit der Brönsted-Debye-Hückelschen Gleichung besprochen und es werden die Ursachen der Abweichungen diskutiert.

Es wird an die Wasserstoffionenkatalyse der besprochenen Reaktion hingewiesen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dem Rockefeller Fonds möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens danken.

Szeged (Ungarn) 2. Chemisches Institut der Universität, April 1933.