

Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Xanthogenationenreaktion.

Von Á. v. Kiss und I. BOSSÁNYI

1. Einleitung.

Zur eingehenden Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Neutralsalzwirkung haben wir Ionenreaktionen nötig gehabt, die mit gut messbarer Geschwindigkeit der stöchiometrischen Gleichung gemäss ungestört vor sich gehen. Nach Holmberg¹ reagieren die Xanthogenationen meisst glatt mit den Ionen der halogensubstituierten Karbonsäuren. Dabei entstehen in vorzüglichen Ausbeuten xanthogensubstituierte Säuren. Bei einer Reaktion von diesem Typus (bei der Monochlorazetat- und Xanthogenationenreaktion) wurde der Mechanismus der Reaktion schon von Holmberg² untersucht. Diese Reaktion konnte jedoch wegen ihres zu trägen Verlaufes unseren Untersuchungen nicht herangezogen werden. Wegen der grösseren Reaktionsfähigkeit der Monobromessigsäureionen ist unserer Wahl an die Reaktion dieses Stoffes mit den Xanthogenationen gefallen. Von dem Mechanismus dieses Vorganges möchten wir in den Folgenden berichten.

2. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Die Versuche wurden in einem Jenaer Glaskolben ausgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde in entsprechenden Zeiten 25—50 cm³ Lösung herauspipettiert und in einem, mit einer entsprechenden Menge Salzsäure beschickten Erlenmeyer-

¹ B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. (2), 71 (1905) 264. E. Biilmann, Liebigs Ann. 339 (1905) 351. E. Biilmann und E. H. Madsen, Liebigs Ann. 402 (1914) 331.

² B. Holmberg, Zeitschr. physik. Chem. 88 (1914) 385.

kolben hineingelassen. Nach 30 Minuten wurde der Überschuss der Salzsäure mit Barytwasser zurücktitriert.³ Mit mehreren später noch zur Rede kommenden Versuchen haben wir uns von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt.

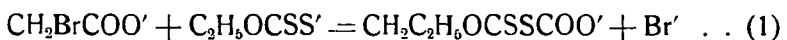
Bei der Bereitung der Kaliumxanthogenatlösung wurde die entsprechende Menge des Salzes abgewogen und in Messkolben eingetragen. Von der Monobromessigsäure wurde eine entsprechende Menge in Messkolben in wenig Wasser gelöst, mit kohlenaurefreier Kalilauge, Phenolphthaleine als Indikator benützt, genau neutralisiert und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser bekannt konzentrierten Lösung wurde dann eine entsprechende Menge in Messkolben eingetragen. Bei den mit Neutralsalzen ausgeführten Versuchen, war die Konzentration des Neutralsalzes in beiden Lösungen die gleiche.

Die Lösungen wurden immer frisch bereitet. Die vorgewärmten Reaktionslösungen wurden in dem in Thermostat befindlichen Reaktionsgefäss miteinander vermischt. Die Temperatur des Thermostaten war innerhalb 0,04°C konstant.

Die Bromessigsäure p. a. Kahlbaum-Schering wurde im Vacuum überdestilliert. Ihr Bromessigsäuregehalt hat sich für 99,6—99,9% ergeben. Das Kaliumxanthogenat puriss. Kahlbaum-Schering wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sein Xanthogensäuregehalt betrug 99,6. Alle beiden Stoffe wurden im Exsikkator über Chlorkalzium im Dunkel aufbewahrt. Alle übrigen benützten Stoffe waren p. a. oder purissimum Präparate von Merk oder Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit, besonders auf Kupfer- und Eisengehalt untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Reaktionslösung wurde aus einem Jenaer Glasgefäss nochmals überdestilliertes Wasser benützt.

Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

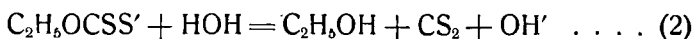
Die Reaktion sollte der stöchiometrischen Gleichung gemäss



bimolekular vor sich gehen. Als eine Störung der Reaktion ist

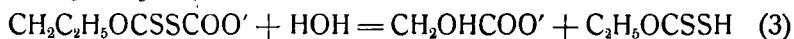
³ B. Holmberg, Zeitschr. physik. Chem. 88 (1914) 385, Ber. d. d. Chem. Ges. 46 (1913) 3853.

die hydrolytische Zersetzung der Xanthogenationen zu befürchten.

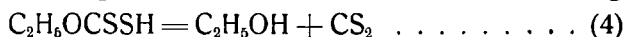


oder aber eine von Holmberg⁴ erwähnte, angeblich vom Luft-sauerstoff verursachte Zersetzung. Mit, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebenen, Kontrollversuchen haben wir festgestellt, dass diese Zersetzungen bei den von uns benützten Temperaturen während der Versuchsdauer 1—2% ausmachen.

Es kann vorkommen, dass die gebildete Xanthogenessigsäure hydrolysiert



Wenn die freie Xanthogensäure zersetzt sich nach der Gleichung



genug rasch, so stört die Reaktion (3) die Analyse nicht, sonst erhält man höhere Werte für die unverbrauchte Xanthogensäure. D. h. es wird ein langsames Abfließen der Reaktion (1) vorgetauscht.

Das Stattfinden bzw. Herausbleiben der Reaktion (3) wollten wir folgenderweise feststellen: Die schon titrierte Probe haben wir bei Seite gelegt. Nach längerer Zeit war nur ein sehr schwaches Sauerwerden zu beobachten. Ein andersmal haben wir zu der einmal titrierten Probe wieder eine bekannte Menge Salzsäure gegeben. Nach längerer Zeit war kein Saureverbrauch zu beobachten. Dies weist darauf hin, dass die gebildete Xanthogenessigsäure die Analyse des Reaktionsgemisches (die Bestimmung der Menge der noch nicht reagierten Xanthogenationen) nicht stört.

Man kann auch die Reaktion:



erwarten. Dadurch wird das Reaktionsgemisch sauer. In saurer Lösung entsteht wieder Xanthogensäure, die nach der Gleichung (4) zersetzt wird. Weiterhin, wenn die gebildeten Glycol-säureionen gegenüber den Xanthogenationen sich als indifferent verhalten, wird die Reaktion (1) durch die Reaktion (5) verlangsamt.

⁴ B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. (2), 71 (1905) 264. Zeitschr. physik. Chem. 88 (1914) 385.

Um zu sehen inwieweit die Reaktion (5) stören kann, haben wir die Geschwindigkeit dieser Reaktion gemessen. Diese, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebenen, Versuche haben gezeigt, dass die Reaktion (5) so träge vor sich geht, dass sie bei den von uns benützten Temperaturen nicht stört. So kann man erwarten, dass die angeführten Nebenreaktionen den bimolekularen Verlauf der Reaktion (1) nicht stören werden.

Wenn die mol Anfangskonzentrationen der Monobromacetat-, bzw. Xanthogenationen mit a bzw. mit b und die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge mit x bezeichnet werden, so besteht die Gleichung:

$$dx/dt = k(a - x)(b - x) \dots \dots \dots 1$$

Mit der Integralform dieser Gleichung wurden die Versuche von der Zeit Null berechnet.

Wie ersichtlich (Tabelle 1, No. 1—7.) weisen die bimolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten keinen Gang auf. Ihr Absolutwert ändert sich aber mit der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten. So können die k -Werte zur Entscheidung des Mechanismus der Reaktion nicht benützt werden. Dazu sind die Brönstedtschen⁵ von der Ionenstärke der

Tabelle 1.

t Min.	x	k	t Min.	x	k
No 1. $a = b = 0,0020, 25^{\circ} \text{C.}$			No 7. $a = b = 0,040, 25^{\circ} \text{C.}$		
0	0,000176	—	0	0,00986	—
40	0,000344	0,139	2,30	0,01377	0,215
160	0,000690	0,135	6,45	0,01879	0,216
245	0,000866	0,136	12,10	0,02304	0,213
370	0,001052	0,137	20,00	0,02683	0,214
483	0,001172	0,137	30,50	0,02996	0,218
	Mittel: 0,137			Mittel: 0,215	
No 2. $a = b = 0,0050, 25^{\circ} \text{C.}$			No 8. $a = b = 0,0020, 15^{\circ} \text{C.}$		
0	0,000824	—	0	0,000050	—
57	0,001914	0,150	67	0,000176	0,0529
176	0,003024	0,153	175	0,000344	0,0520
231	0,003286	0,151	340	0,000556	0,0529
300	0,003548	0,153	590	0,000780	0,0520
410	0,003830	0,153	865	0,000966	0,0525
	Mittel: 0,152			Mittel: 0,0526	

⁵ J. N. Brönsted, Zeitschr. physik. Chem. 102 (1922.) 119.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

t Min.	x	k	t Min.	x	k
No 3. $a = b = 0,010, 25^{\circ} \text{C.}$			No 9. $a = b = 0,0050, 15^{\circ} \text{C.}$		
0	0,001210	—	0	0,000260	—
6,5	0,002015	0,174	80	0,001216	0,0609
15,0	0,002805	0,170	191	0,001980	0,0605
35,0	0,004185	0,168	300	0,002480	0,0604
65,0	0,005530	0,171	420	0,002876	0,0607
95,0	0,006355	0,168	522	0,003112	0,0609
125	0,006970	0,176			Mittel: 0,0607
155	0,007350	0,173			
Mittel: 0,171					
No 4. $a = b = 0,0150, 25^{\circ} \text{C.}$			No 10. $a = b = 0,010, 15^{\circ} \text{C.}$		
0	0,001690	—	0	0,002400	—
8,2	0,003920	0,184	13,5	0,002760	0,0686
20,0	0,006116	0,187	34,0	0,003425	0,0683
38,0	0,008036	0,180	60,0	0,004130	0,0691
60,0	0,009600	0,184	105	0,005065	0,0685
95,0	0,010980	0,183	230	0,006510	0,0686
Mittel: 0,184			Mittel: 0,0686		
No 5. $a = b = 0,020, 25^{\circ} \text{C.}$			No 11. $a = b = 0,0075, 5^{\circ} \text{C.}$		
0	0,002977	—	0	0,000648	—
4,4	0,005150	0,196	60	0,001208	0,0251
12,5	0,007890	0,191	160	0,002080	0,0241
23,6	0,01052	0,198	260	0,002760	0,0250
46,8	0,01331	0,194	380	0,003324	0,0246
92,0	0,01582	0,196	503	0,003852	0,0255
Mittel: 0,195			Mittel: 0,0249		
No 6. $a = b = 0,030, 25^{\circ} \text{C.}$			No 12. $a = b = 0,010, 5^{\circ} \text{C.}$		
0	0,00477	—	0	0,001060	—
2,45	0,00767	0,210	53	0,002050	0,0263
6,35	0,01113	0,210	147	0,003346	0,0262
14,40	0,01560	0,207	254	0,004375	0,0260
27,00	0,01951	0,206	284	0,005295	0,0264
40,00	0,02198	0,213	506	0,005910	0,0262
Mittel: 0,209			Mittel: 0,0262		

Lösung unabhängigen h-Konstanten nötig. Zwischen h und k besteht die Beziehung:

$$\log k = \log h + B\sqrt{\mu} \text{ bzw. } B = \frac{2 \cdot 1,803 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \dots 2.$$

Hier bedeuten $1,803 \cdot 10^6$ ein Zahlenfaktor⁶ μ die Ionenstärke der Lösung nach Lewis,⁷ D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,⁸ T ist die absolute Temperatur.

Tabelle 2.

D = 79,2, B (ber) = 0,995, B (gef) = 1,19, 25° C.

a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
0,0020	0,0633	0,137	0,119
0,0030	0,0775	0,142	0,119
0,0050	0,100	0,152	0,121
0,0075	0,122	0,161	0,121
0,0100	0,141	0,170	0,122
0,0150	0,173	0,184	0,124
0,0200	0,200	0,195	0,123
0,0300	0,245	0,200	0,119
0,0400	0,283	0,215	0,113

Da die Reaktion (1) zwischen gleinähmig geladenen Ionen vor sich geht, so wird sie eine positive kinetische Salzwirkung haben, d. h. wenn auch die Reaktion glatt bimolekular abläuft,

Tabelle 3.

a = b	0,0020	0,0030	0,0050	0,0075	0,0100
$\sqrt{\mu}$	0,0633	0,0775	0,100	0,122	0,141

D = 86,4, B (ber) = 0,968, B (gef) = 1,23, 5° C.

k	0,0210	0,0218	0,0234	0,0249	0,0262
h	0,0182	0,0186	0,0187	0,0190	0,0191

D = 82,8, B (ber) = 0,995, B (gef) = 1,22, 15° C.

k	0,0546	0,0570	0,0607	0,0645	0,0686
h	0,0473	0,0479	0,0485	0,0490	0,0499

⁶ Diesbetreffend siehe E. Hückel, Ergebnisse der exakt. Naturw. 3 (1926) 199.

⁷ E. N. Lewis und R. Randall. Thermodynamik, J. Springer, Leipzig 1922. S. 332.

⁸ Die D-Werte wurden nach der Interpolationsformel von E. P. Linton und D. Maas, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 1865. berechnet.

werden die k -Werte mit wachsender Ionenstärke der Lösung zunehmen. Dies ist aus den Daten der Tabelle 1 zu ersehen. Zur Feststellung des Reaktionsmechanismus wäre es aber nötig, dass Gleichung 2 sogar quantitativ befolgt werde.

Die h -Werte bleiben jedoch nach den bei anderen Reaktionen gemachten Erfahrungen⁹ auch bei richtiger Wahl der Reaktionsgleichung höchstens bis zur Ionenstärke 0,02 von den Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten unabhängig konstant. Bei noch grösseren Konzentrationen fallen die h -Werte kleiner aus. Wie ersichtlich (Tabellen 2 und 3) nehmen bei

Tabelle 4.

$a = 0,0150$, $b = 0,00495$ 25° C.

t Min.	x	k
0	0,001316	—
5	0,001704	0,167
12	0,002128	0,160
22	0,002591	0,156
37	0,003176	0,158
60	0,003776	0,157

Mittel: 0,160

Tabelle 5.

$a = 0,0050$, $b = 0,0150$, 25° C.

t Min.	x	k
0	0,00123	—
10	0,00201	0,174
30	0,00295	0,159
60	0,00387	0,165
100	0,00450	0,175
160	0,00490	—

Mittel: 0,170

5°, 15° und 25°C die h -Werte bis zur Ionenstärke 0,03 zu. Bei noch grösseren Konzentrationen bei 25°C ist schon eine Abnahme der h -Werte zu beobachten. Bei 5° und 15°C liegen einstweilen keine solche Versuchsdaten vor. Dies Benehmen der h -Werte bestätigt also den bimolekularen Verlauf der Reaktion. So bezwecken die nachher kommenden Auseinandersetzungen eher die Kontrolle der Brönsted'schen Theorie, bzw. der Gleichung 2, als die Begründung des Reaktionsmechanismus.

Eine noch anschaulichere Kontrolle der Gleichung 2 ist, dass man die $\log k$ -Werte gegen $\sqrt{\mu}$ aufträgt. Bei der Gültigkeit der Gleichung 2 sollen die Versuchsdaten an einer Gerade lie-

⁹ J. N. Brönsted und R. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 435. 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. C. V. King und M. B. Jakobs, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1931) 1704. Á. v. Kiss und I. Bossányi, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289. Á. v. Kiss und P. Vass Zeitschr. anorg. allg. Chem. 206 (1932) 196. Á. v. Kiss, I. Bossányi und P. Vass, Acta Chem. Phys. Min. Univ. Segediensis 3 (1933) 20.

gen und die Neigung (B) der Geraden sollte die theoretisch erwartete sein. Wie ersichtlich (Fig. 1) durch die Versuchsdaten kann wohl bei allen drei Temperaturen eine Gerade gezogen werden. Die Neigung dieser Geraden ist aber etwas grösser, als die theoretisch erwartete (Siehe die $B(\text{ber})$ - und $B(\text{gef})$ -Werte der Tabellen 2 und 3). Solch ein anomales Verhalten wurde schon bei anderen Reaktionen beobachtet.¹⁹

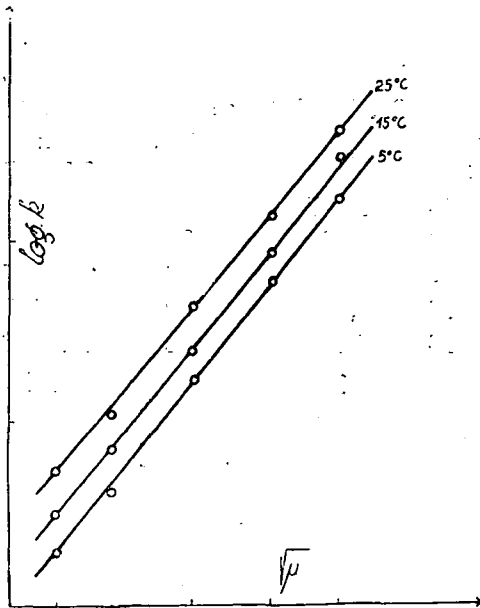


Fig. 1

Weiterhin sollte man bei gleicher Ionenstärke der Lösung von der relativen Konzentrationen der Reaktionskomponenten unabhängig die gleichen k -Werte erhalten. Wie ersichtlich bekommt man bei äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten (Tabelle 1 No. 3) und beim Überschusse der Xanthogenationen (Tabelle 5) die gleichen k -Werte, beim Überschusse der Monobromazetationen fallen die Konstanten kleiner aus und nehmen am Ende der Reaktion ab (Tabelle 4). Dies lässt irgendeine Störung der Reaktion vermuten.

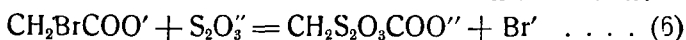
¹⁹ Siehe diesbetreffend die Literaturangaben unter 9.

Tabelle 5.

t Min.	x	k	t Min.	x	k
a = b = 0,0050, KNO ₃ = 0,010, 25° C.			a = b = 0,0020, KNO ₃ = 0,0160, 25° C.		
0	0,000364	—	0	0,000174	—
10	0,000708	0,173	33	0,000344	0,170
25	0,001116	0,167	62	0,000468	0,170
44	0,001540	0,167	131	0,000702	0,168
67	0,001992	0,174	188	0,000852	0,172
110	0,002516	0,170	245	0,000966	0,171
Mittel: 0,170			Mittel: 0,170		
a = b = 0,0050, Na ₂ SO ₄ = 0,00334, 25° C.			a = b = 0,0020, Na ₂ SO ₄ = 0,0534, 25° C.		
0	0,000320	—	0	0,000136	—
10,5	0,000692	0,172	11,3	0,000200	0,169
25,0	0,001080	0,164	29,0	0,000290	0,167
45,0	0,001588	0,176	60,0	0,000426	0,165
75,0	0,002020	0,162	120	0,000578	0,167
118	0,002580	0,169	160	0,000770	0,173
Mittel: 0,169			Mittel: 0,168		
a = b = 0,0020, Mg(NO ₃) ₂ = 0,00534, 25° C.			a = b = 0,0050, Mg(NO ₃) ₂ = 0,00334, 25° C.		
0	0,000148	—	0	0,000500	—
10,0	0,000204	0,168	12	0,000900	0,180
30,0	0,000306	0,168	32	0,001388	0,171
60,2	0,000438	0,174	60	0,001940	0,174
110	0,000634	0,175	100	0,002412	0,164
185	0,000834	0,171	140	0,002820	0,169
Mittel: 0,171			Mittel: 0,172		
a = b = 0,0020, MgSO ₄ = 0,0040, 25° C.			a = b = 0,0050, MgSO ₄ = 0,0025, 25° C.		
0	0,000164	—	0	0,000512	—
7,4	0,000204	0,164	9,25	0,000804	0,168
22,5	0,000284	0,169	24,0	0,001184	0,164
57,0	0,000442	0,171	42,5	0,001601	0,168
105	0,000612	0,167	63,5	0,001984	0,171
160	0,000770	0,168	91,0	0,002356	0,171
Mittel: 0,168			Mittel: 0,168		

Nach Brönsted sollte man auch dann die gleichen k -Werte erhalten, wenn die Reaktionskomponenten teilweise durch Neutralsalze von verschiedenem Typus so ersetzt werden, dass die Ionenstärke der Lösung dabei unverändert bleibt. Um die Richtigkeit dieser Folgerung der Theorie zu prüfen wurde die Ionenstärke des Reaktionsgemisches bei zwei verschiedenen ($a=b=0,0050$ und $a=b=0,0020$) Konzentrationen der Reaktionskomponenten durch KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und MgSO_4 auf 0,02 ergänzt. Wie ersichtlich (Tabelle 5) erhält man bei allen Versuchen innerhalb der Versuchsfehler die gleichen k -Werte. Die ist eine schöne Bestätigung der Gültigkeit der Brönstedschen Theorie bzw. der Gleichung 2.

Bei der Monobromazetat- und Thiosulfationenreaktion:



haben La Mer und Fessenden¹¹ beobachtet, dass in Gegenwart von mehrwertigen Ionen die Gleichung 2 sogar in stark verdünnten Lösungen ungültig wird. Da bei den beiden Reaktionen (Reaktion (1) bzw. Reaktion (6)) die Monobromazetationen ge-

Tabelle 6.

$\text{NaNO}_3 = 2,0$ mol. 25°C .

t Min.	x	k	t Min.	x	k
	a = b = 0,010.			a = b = 0,0020.	
0	0,002515	—	0	0,000280	—
4	0,003395	4,46	15	0,000458	4,47
9	0,004300	4,69	40	0,000664	(4,18)
15	0,005030	4,56	75	0,000898	4,35
22	0,005725	4,61	130	0,001116	4,23
31	0,006250	4,35	190	0,001286	4,31
	Mittel: 4,53			Mittel: 4,34	

meinsam sind, kann dies anomale Benehmen der Reaktion (6) der unregelmässigen Änderung der Aktivität der Thiosulfationen zugeschrieben werden.

Wenn die Konzentrationen der Thiosulfationen in einer als Lösungsmittel dienenden konzentrierten Salzlösung geändert werden, so bleibt die Ionenstärke der Lösung dabei unverändert. So kann man erwarten, dass in konzentrierten Salzlösun-

¹¹ V. K. La Mer und R. W. Fessenden, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.

gen auch die Gleichung 1 gültig wird. So müsste man bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten die gleichen k -Werte erhalten. Wie aus den Daten der Tabelle 6 ersichtlich, erhält man in 2,0 mol. NaNO_3 -Lösung beinahe dieselben k -Werte, wenn auch die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten auf das Fünffache gesteigert wurden.

Laut den oben Gesagten kann man behaupten, dass die Reaktion zwischen Monobromacetat- und Xanthogenationen mindestens bei 5°, 15° und 25°C der stöchiometrischen Gleichung gemäss glatt bimolakular vor sich geht. Sie ist also zur Untersuchung der eingangs gestellten Fragen geeignet.

4. Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Um zu sehen inwieweit die bei 5°, 15° und 25°C gewonnenen Versuchsdaten brauchbar sind, wurden die $\log k$ -Werte der Tabellen 2 und 3¹² gegen $1/T$ aufgetragen. (Fig. 2). Liegen die Versuchsdaten an einer Geraden, so ist man sicher dessen, dass bei allen Temperaturen die Geschwindigkeit ein und derselben Reaktion gemessen wurde.¹³

Tabelle 7.

a = b	5° C	15° C	25° C	5-15	15-25	A (5-15)	A (15-25)	A	H
0,0020	0,0120	0,0546	0,137	2,60	2,51	15200	15690	15420	10,451
0,0030	0,0219	0,0570	0,143	2,60	2,51	15220	15690	15450	10,492
0,0050	0,0234	0,0607	0,152	2,59	2,50	15160	15650	(15280)	10,390
0,0075	0,0249	0,0645	0,161	2,59	2,50	15140	15600	15410	10,516
0,0100	0,0262	0,0682	0,170	2,60	2,49	15580	15400	15400	10,531
			Mittel:	2,60	2,50	15190	15640	15420	

Wie ersichtlich (Fig. 2) liegen bei allen Ionenstärken die Versuchsdaten ziemlich genau an einer Geraden.¹⁴ So ist man sicher dessen, dass bei den benützten Temperaturen die Reaktion durch Nebenvorgänge merklich nicht gestört wurde.

¹² Einige k -Werte dieser Tabellen wurden nach dem $\log k - \sqrt{\mu}$ Zusammenhänge korrigiert. Diese Korrektur macht aber nicht mehr als 1-2% aus.

¹³ C. N. Hinshelwood, Kinetik gasf. Systeme, Akad. Verlagsg. Leipzig (1928) S. 33.

¹⁴ Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Versuchsdaten — die zu den kleinsten Konzentrationen gehörigen ausgenommen — längs der Koordinatenachse verschoben.

Das jetzt Gesagte weist auf die Gültigkeit der Arrhemius-schen Gleichung

$$\log k = -A/4,571 T + H \dots\dots\dots 3.$$

hin. Die nach Dieser Formel berechneten A- und H-Werte fin-

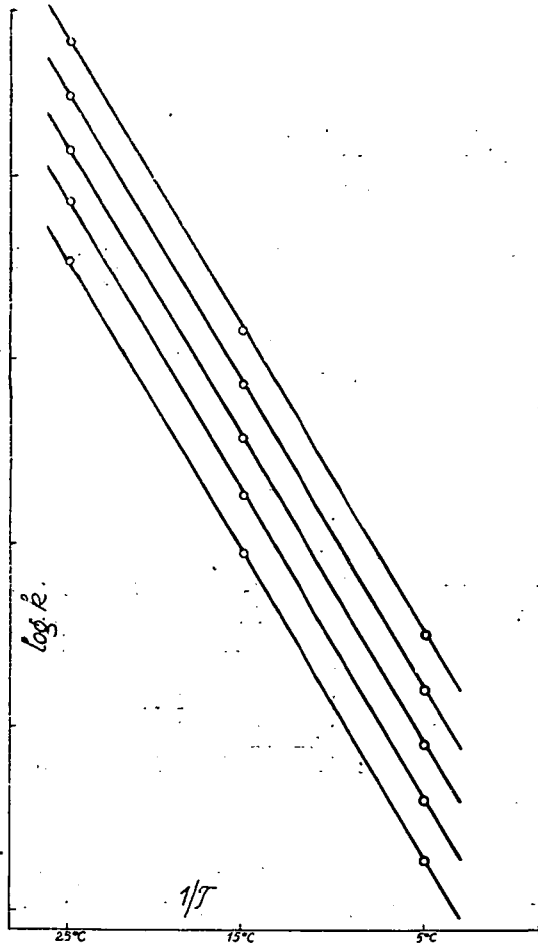


Fig. 2.

det man in der Tabelle 7:¹⁵ Wie ersichtlich in stark verdünnten Lösungen bleibt A konstant. Darauf weist schon der Umstand hin, dass die $\log k-1/T$ Geraden miteinander parallel laufen. Im

¹⁵ Zur Berechnung dienten die, unter 12. erwähnter Weise korrigierten, k-Werte.

mittel erhält man für die Aktivierungsarbeit der Reaktion 15420 calorien. Wenn die Aktivierungswärme der Reaktion zwischen den Temperaturen 5°—15° und 15°—25° berechnet wird, erhält man im Mittel 15190 und 15640 calorien. D. h. die Aktivierungswärme der Reaktion nimmt der Temperatur etwas zu. Eben dieses Verhalten macht es wünschenswert, dass die Geschwindigkeit der Reaktion auch bei höheren Temperaturen untersucht werde. In der Hinsicht sind Versuche im Gange.

Die nach der Formel $k(t+10)/k(t)$ berechneten van 'Hoff'schen Temperaturkoeffizienten findet man in der Tabelle 7. Wie ersichtlich hat der Temperaturkoeffizient den normalen Wert und er nimmt mit der Temperatur etwas ab.

5 Die Mediumwirkung.

Bei der Monobromazetat- und Thiosulfationenreaktion¹⁶ wurde in konzentrierten Salzlösungen kein einfacher Zusammenhang zwischen $\log k$ und Salzkonzentration gefunden. Um die Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären zu können ist es nötig, dass auch andere Reaktionen der Monobromazetationen auf ihre Neutralsalzwirkung untersucht werden. Zu dem Zwecke haben wir bei der besprochenen Reaktion bei 25°C auch in konzentrierten Salzlösungen Versuche ausgeführt. Aus früher erwehnten Gründen¹⁷ konnten nur die Nitraten und Sulfaten einiger

Tabelle 8.

$a = 0,010$, $b = 0,00992$, 25° C.

t Min	x	k	t Min.	x	k
	KNO ₃ = 3,0 norm.			Mg(NO ₃) ₂ = 3,0 norm.	
0	0,002440	—	0	0,002165	—
3,4	0,003325	5,22	4,4	0,003345	5,22
9,0	0,004415	5,26	9,0	0,004260	5,24
15,0	0,005240	5,26	15,0	0,005105	5,18
22,0	0,005960	5,32	23,0	0,005940	5,24
30,0	0,006510	5,23	30,0	0,006940	5,33
	Mittel: 5,26			Mittel: 5,24	

¹⁶ Á. v. Kiss und P. Vass, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 236.

¹⁷ Á. v. Kiss und P. Vass, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 236.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

t Min.	x	k	t Min.	x	k
	MgSO ₄ = 1,0 norm.			Na ₂ SO ₄ = 3,0 norm.	
0	0,00267	—	0	0,004015	—
5,0	0,003495	3,50	4,25	0,005090	8,74
10,5	0,004280	3,70	9,00	0,005930	8,88
21,0	0,005260	3,60	14,50	0,006600	8,93
30,0	0,005910	3,66	22,00	0,007215	8,91
45,0	0,006620	3,61	31,00	0,007715	8,94
60,0	0,007160	3,67		Mittel:	8,88
	Mittel:	3,65			

Tabelle 9.

a = 0,010, b = 0,00992, 25° C.

Salz.	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	norm.
MgSO ₄	3,65	5,37	7,55	—	—	—	
Mg(NO ₃) ₂	3,30	4,77	5,24	5,91	—	—	
Na ₂ SO ₄	3,82	5,93	8,88	—	—	—	
KNO ₃	3,59	4,80	5,26	—	—	—	
NaNO ₃	3,24	4,53	5,60	6,39	7,00	8,22	

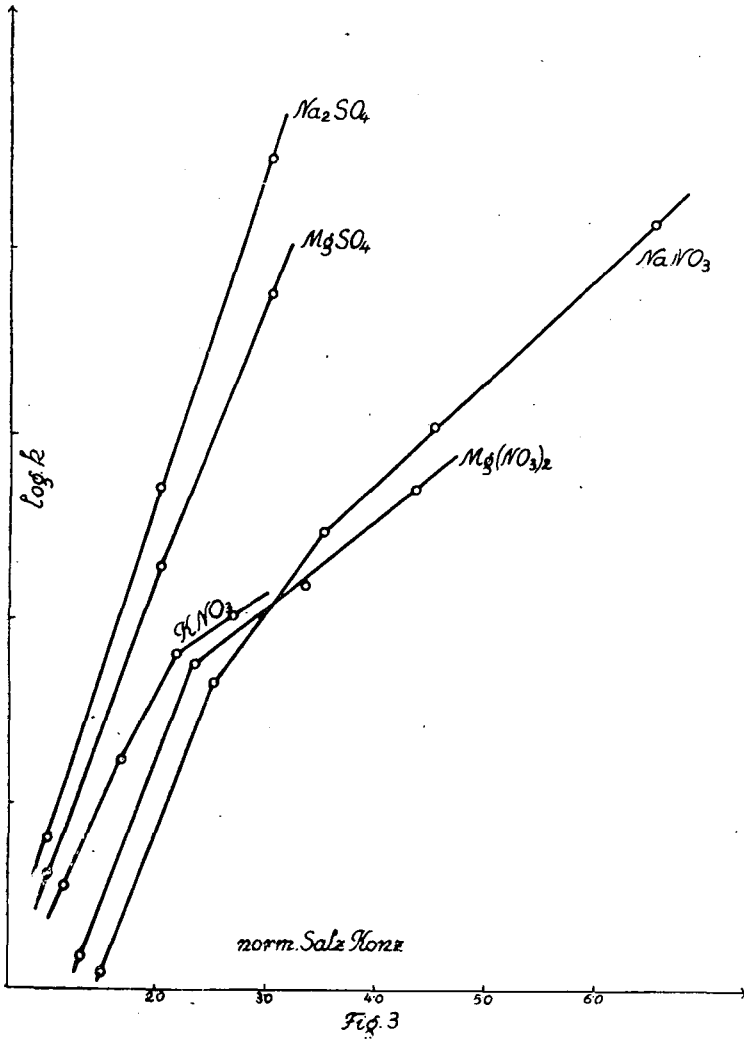
Kationen benützt werden.

Wie aus den Daten der Tabelle 8 ersichtlich, weisen in KNO₃, NaNO₃, Na₂SO₄ und Mg(NO₃)₂-Lösungen die k-Werte keinen Gang auf. Ein Zeichen dafür, dass der Mechanismus der Reaktion nicht geändert wurde.¹⁸ In konzentrierten MgSO₄-Lösungen (von 3,0 norm an) haben wir abfallende k-Werte erhalten. Die Ursache dieser Störung können wir einstweilen nicht angeben, da Mg(NO₃)₂ sich normal verhalten hatte.

Wenn die log k-Werte gegen die norm Salzkonzentrationen aufgetragen werden (Fig. 3), so erhält man keinen einfachen Zusammenhang. Bei Na₂SO₄ und MgSO₄ haben die Kurven eine schwache, bei KNO₃ und MgSO₄ eine starke Neigung gegen die Abszissenaxe. Bei NaNO₃ liegen die Versuchsdaten von 3,0 norm Salzkonzentration angefangen an einer Gerade. Diese ganz spezifische reaktionsbefördernde Wirkung der ge-

¹⁸ Der Kürze Wegen wird bei jedem Neutralsalze nur ein Versuch in Extenso wiedergegeben. Bei den übrigen werden in der Tabelle 9 nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten tabellarisch zusammengestellt.

nannten Neutralsalze kann einstweilen keiner Weise erklärt werden. Es ist auffallend, dass die Sulfaten eine viel grössere beschleunigende Wirkung ausüben, als die Nitrate.



Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der Monobromacetat- und Xanthogenationenreaktion ohne Salzzusatz und in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze gemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wird gezeigt, dass die Reaktion der stöchiometrischen Gleichung gemäss bimolekular vor sich geht.

Es wird gezeigt, dass die Brönsted'sche Theorie in jeder Hinsicht befolgt wird.

Es wird gezeigt, dass die Brönsted-Debye-Hückelsche Gleichung nur mit gewisser Annäherung befolgt wird.

Aus den bei 5°, 15° und 25°C erhaltenen Versuchsdaten wird die Aktivierungsarbeit der Reaktion berechnet und im Mittel für 15420 cal gefunden.

Es wird gezeigt, dass die Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung bei der Reaktion aufrecht steht. Dementsprechend ändert sich zwischen 5° und 25°C die Aktivierungsarbeit der Reaktion nur wenig mit der Temperatur.

Für die van t'Hoffschen Temperaturkoeffizienten wurden zwischen 5°—15° und 15°—25° im Mittel die Werte, 2,60 und 2,50 erhalten.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit bestens danken.

Szeged (Ungarn) 2. Chem. Inst. der Universität. Januar 1934.
