

seine wirkliche Überzeugung vor seinen geliebten und geschätzten Schülern geäußert. Auch wir liebten und ehrten ihn und wenn wir damals seine liebevolle Strenge auch nicht immer verstehen konnten, umso besser sehen wir heute seine Wahrheiten ein.

Mit tiefbetrübtter Seele umstanden wir seinen Sarg, der ihn uns auf ewig entführte. Seine Ideen und Ideale werden aber in uns weiterleben, da wir seine Lehren der folgenden Generation übergeben, aber sein Andenken bleibe vor jedem Geologen und Petrographen geachtet, da seine edle Seele immer von reiner Begeisterung zu den geologischen Wissenschaften erfüllt war.

Szeged (Ungarn) Januar 1936.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der K. Ung. Franz-Josef Universität in Szeged
Direktor Prof. Dr. Á. v. Kiss

Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Hydroxylionenreaktion

Von Á. v. Kiss und I. BOSSÁNYI

Einleitung.

Bei der Monobromazetat- und Thiosulfationenreaktion bzw. bei der Monobromazetat und Xanthogenationenreaktion² wurde kein einfacher Zusammenhang zwischen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante und Salzkonzentration gefunden. Um die Ursachen der Abweichungen aufklären zu können, wurde auch die Monobromazetat- und Hydroxylionenreaktion untersucht. Die Versuche hat während seiner Doktorarbeit

¹ Á. v. Kiss und P. Vass, Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 236.

² Á. v. Kiss und I. Bossányi, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 3 (1934) 99.

Hézser³ ausgeführt. Die Kontrolle und Ergänzungen hat Bossányi übernommen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Wegen der Trägheit der Reaktion wurden die Versuche bei 65°C ausgeführt. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode ist allgemein dieselbe, welche bei der Acetylpropionat- und Hydroxylionenreaktion benützt wurde.⁴ So kann von deren Besprechung abgesehen werden.

Bei den Wasserversifungsversuchen wurde die entsprechend konzentrierte Monobromazetatlösung in Thermostat gesetzt und die Säurebildung verfolgt.

Die Ausgangslösungen wurden aus bekannt konzentrierten karbonatfreien Laugen, bzw. aus Monobromessigsäurelösung⁵ eventuell durch Zugabe der entsprechenden Menge Neutralsalzlösung durch Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser immer frisch bereit.

Die Bromessigsäure p. a. Kahlbaum-Schering wurde im Vacuum überdestilliert und im Vacuumexikator über Schwefelsäure im Dunkeln aufbewahrt. Alle übrigen benützten Stoffe waren p. a. oder puriss. Praeparate von Merck und von Kahlbaum-Schering die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Reaktionslösungen wurde destilliertes Wasser benützt, welches aus einem aus Jenaer Glas verfertigtem Destillierapparat überdestilliert wurde.

Über den Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

Die Monobromazetat- und Hydroxylionenreaktion



sollte der stöchiometrischen Gleichung gemäss und nach den

³ B. Hézszer, Dissertation, Szeged 1931.

⁴ A. v. Kiss und R. Kukai, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged. 5 (1936). 17.

⁵ Die Bereitung der Monobromessigsäurelösung siehe bei A. v. Kiss und I. Bossányi, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 3 (1934) 99.

Versuchsdaten von mehreren Forschern⁶ einen bimolekularen Verlauf haben. Neben der Reaktion 1 geht aber auch die Verseifung durch Wasser



vor sich. Nach den neueren Untersuchungen von Dawson und Dyson⁷ wird die Wasserverseifung neben anderen auch durch die Monobromazetat- und Glycolationen beschleunigt. Dazu kommt noch, dass die Monobromazetationen miteinander und mit den Glycolationen reagieren.⁸ So kann die Reaktion 1 nur grob als bimolekular betrachtet werden. Vor der definitiven Arbeit musste also festgestellt werden, ob die erwähnten Störungen die Reaktion 1 zur Untersuchung der gestellten Fragen nicht unbrauchbar machen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion 1 (bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten) giebt die Gleichung

$$dx/dt = k(a-x)^2 \dots \dots \dots 1.$$

an. Hier bedeuten a die mol Anfangskonzentrationen der Monobromazetat-, bzw. Hydroxylionen, x die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge, und t die Zeit in Minuten.

Damit die Störungen der Reaktion 1 besser zur Geltung kommen sollen, wurden die, in der Tabelle 1 in extenso wiedergegebenen Versuche nach der Differentialform der Gleichung 1 intervallenweise berechnet. Zu dem Zwecke wurden die x und t Werte von allen, bei gleichen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten ausgeführten Versuchen in einer Kurve vereinigt aufgetragen. Nach der ausgeglichenen Kurve wurden die zusammengehörigen x und t Werte aufgesucht und mit diesen Werten wurden dann die k -Werte berechnet.

Wie ersichtlich, (Tabelle 1) steigen die erwähneter Weise berechneten k -Werte mit dem Fortschreiten der Reaktion stark an. Weiterhin fallen die Geschwindigkeitskonstanten bei kleine-

⁶ G. Schreiber, Journ. Prakt. Chem. 13 (1876) 436. N. Schwab, Journ. Amer. Chem. Soc. 15 (1893) 47. G. Senter, Z. phys. Chem. 70 (1910) 511. H. Johanson, Z. phys. Chem. 79 (1912) 632.

⁷ H. M. Dawson und N. B. Dyson, Journ. Chem. Soc. (1933) 45.

⁸ H. M. Dawson und E. R. Pycock, Journ. Chem. Soc. (1934) 778. H. M. Dawson und W. Lowson, Proc. Leeds Phil. Soc. Sci. Sect. 2 (1934) 544.

ren Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten. grös-
ser aus. Dies Benehmen der k -Werte weist darauf hin, dass
die Wasserverseifung (Reaktion 2) stark zur Geltung kommt.

Die Geschwindigkeit der Reaktion 2 kann nach der Formel

$$dy/dt = k_1(a-y) \dots \dots \dots 2.$$

angegeben werden. Damit die Störungen der Reaktion 2 besser

Tabelle 1.

t Min.	a-z	k	k_2	$k_1/(a-z)$
$a = b = 0,025, \quad k_1 = 0,000345, \quad \sqrt{\mu} = 0,071, \quad 65^\circ\text{C.}$				
0	0,00245	—	—	—
80	0,00230	0,245	0,090	0,146
224	0,00214	0,251	0,093	0,158
348	0,00199	0,271	0,101	0,170
494	0,00185	0,277	0,094	0,183
660	0,00171	0,300	0,097	0,203
840	0,00155	0,329	0,109	0,220
1020	0,00142	0,333	0,087	0,246
1300	0,00125	0,358	0,099	0,259
1520	0,00113	—	0,097	—
$a = b = 0,050, \quad k_1 = 0,000356, \quad \sqrt{\mu} = 0,100, \quad 65^\circ\text{C.}$				
0	0,00490	—	—	—
72	0,00456	0,189	0,111	0,078
164	0,00425	0,189	0,104	0,085
280	0,00386	0,197	0,104	0,093
440	0,00344	0,215	0,111	0,104
628	0,00300	0,230	0,112	0,118
852	0,00258	0,243	0,107	0,136
1068	0,00224	0,257	0,100	0,157
1300	0,00196	0,279	0,100	0,179
1580	0,00170	—	0,106	—
$a = b = 0,0075, \quad k_1 = 0,000362, \quad \sqrt{\mu} = 123, \quad 65^\circ\text{C.}$				
0	0,00740	—	—	—
52	0,00690	0,153	0,106	0,052
128	0,00640	0,167	0,110	0,057
234	0,00578	0,175	0,113	0,062
300	0,00536	0,181	0,113	0,068
390	0,00488	0,188	0,114	0,074
514	0,00440	0,185	0,102	0,083
664	0,00390	0,192	0,100	0,092
856	0,00338	0,226	0,119	0,107
1050	0,00289	0,233	0,104	0,129
1488	0,00224	—	0,109	—

Tabelle 1. (Fortsetzung)

t Min.	a-z	k	k ₂	k ₁ /(a-z)
a = b = 0,010, k ₁ = 0,000368, $\sqrt{\mu}$ = 0,142, 65°C.				
0	0,00982	—	—	—
31	0,00940	0,157	0,117	0,040
88	0,00858	0,155	0,113	0,042
150	0,00800	0,161	0,115	0,046
214	0,00736	0,169	0,119	0,050
282	0,00678	0,168	0,114	0,054
362	0,00620	0,170	0,110	0,060
474	0,00554	0,171	0,106	0,065
590	0,00498	0,178	0,104	0,074
734	0,00440	0,198	0,115	0,084
904	0,00378	0,211	0,115	0,096
1130	0,00322	0,231	0,115	0,116
1428	0,00256	—	0,114	—
a = b = 0,0250, k ₁ = 0,000396, $\sqrt{\mu}$ = 0,224, 65°C.				
0	0,02424	—	—	—
16	0,02305	0,150	0,132	0,018
36	0,02121	0,168	0,147	0,021
58	0,01980	0,158	0,135	0,023
78	0,01860	0,161	0,136	0,025
102	0,01736	0,169	0,143	0,026
124	0,01624	0,166	0,136	0,028
160	0,01486	0,161	0,134	0,030
194	0,01371	0,163	0,134	0,033
238	0,01248	0,171	0,135	0,036
270	0,01162	0,188	0,148	0,040
336	0,01012	0,172	0,130	0,042
476	0,00815	—	0,138	—

zur Geltung kommen sollen, wurden die in der Tabelle 2 in extenso wiedergegebenen Versuche nach der Differentialform der Gleichung 2 in Intervallen berechnet. Dabei wurde beim Ausgleichen der Versuchsdaten das erwähnte graphische Verfahren benützt. Bei den übrigen Versuchen wurden in der Tabelle 3 nur die k_1 -Mittelwerte zusammengestellt. Diese Versuche wurden nach der Integralform der Gleichung 2 berechnet.

Wie ersichtlich (Tabellen 2 und 3) ist k_1 von der Anfangskonzentration der Monobromazetationen abhängig. Dies ist nach den Versuchsdaten von Dawson und Mitarbeiter⁹ weiterhin nach der Theorie der Wasserverseifung zu erwarten.¹⁰

⁹ Siehe 7 und 8.

¹⁰ A. Skrabal, Monatsh. 43 (127) 332. Z. Elektrochem. 33 (1927) 322.

Tabelle 2.

CH ₂ BrCOONa = 0,0050, 65°C.			CH ₂ BrCOONa = 0,10, 65°C.		
t Min.	a-y	k ₁	t Min.	a-y	k ₁
0	0,00495	—	0	0,0982	—
158	0,00470	0,000362	126	0,0922	0,000498
299	0,00446	358	261	0,0862	506
472	0,00420	348	399	0,0803	506
632	0,00395	323	557	0,0742	501
856	0,03371	341	732	0,0670	503
1018	0,00365	356	908	0,0622	503
1315	0,00315	362	1113	0,0562	508
1473	0,00291	348	1325	0,0503	506
1854	0,00265	356	1585	0,0442	501
2012	0,00240	342	1872	0,0382	503
2463	0,00215	356	2210	0,0322	503
2649	0,00191	0,000350	2621	0,0261	0,000504

Tabelle 3.

a = b	k ₁	a = b	k ₁	a = b	k ₁
0,0025	0,000345	0,0075	0,000362	0,025	0,000395
0,0050	0,000356	"	0,000364	0,050	0,000441
"	0,000350	0,0100	0,000368	"	0,000430
"	0,000349	"	0,000392	0,100	0,000500
"	0,000348	"	0,000393	"	0,000020

Tabelle 4.

a = b	k ₂	$\sqrt{\mu}$	h	a = b	k ₂	$\sqrt{\mu}$	h
0,0025	0,097	0,071	0,0822	0,035	0,150	0,265	0,0810
0,0050	0,106	0,100	0,0840	0,040	0,152	0,283	0,0787
0,0075	0,109	0,123	0,0819	0,050	0,160	0,316	0,0767
0,0100	0,114	0,142	0,0783	0,060	0,164	0,346	0,0733
0,0250	0,138	0,224	0,0820	0,075	0,175	0,387	0,0712

Gehen die Reaktionen 1 und 2 nebeneinander vor sich, und wird $z = x + y$ gesetzt, so besteht die Differentialgleichung:

$$dz/dt = k_1(a-z) + k_2(a-z)^2 \dots \dots \dots 3.$$

bzw. die Gleichung 1 beachtet¹¹ erhält man:

$$k = k_1/(a-z) + k_2 \dots \dots \dots 4.$$

¹¹ Dabei wird in der Gleichung 1 im Sinne des gesagten x mit z ersetzt.

Um die Berechnungen zu vereinfachen wurden die Versuche der Tabelle 1 nach der Differentialform der Gleichungen 3, bzw. 4 in Intervallen berechnet. Die benützten k_1 -Werte sind in dem Kopfleisten der Tabelle 1 angegeben. Sie wurden nach den Versuchsdaten der Tabelle 3 graphisch ermittelt.

Wie ersichtlich weisen die k_2 -Werte keinen Gang auf. Ein Zeichen dafür, dass der Mechanismus der Reaktion richtig interpretiert wurde, Probeweise wurde bei einigen Versuchen die Bromionenbildung titrimetrisch verfolgt. Auch derweise erhält man die gleichen k_2 -Werte.

Da in der Reaktion 1 gleichnamig geladen Ionen beteiligt sind, so sollte sie nach Brönsted¹² eine positive kinetische Salzwirkung aufweisen, d. h. beim glatt bimolekularen Verlauf der Reaktion 1 sollten die k -Werte mit wachsender Ionenstärke der Lösung zunehmen. Demgegenüber nehmen die k -Werte, wenn die Ionenstärke der Lösung gesteigert wird, ab (Tabelle 1). Die k_2 -Werte nehmen dagegen mit der Ionenstärke der Lösung zu. (Tabellen 1 und 4).

Die Brönstedschen, von der Ionenstärke der Lösung unabhängigen h -Werte wurden nach der Formel:

$$\log k = \log h + B\sqrt{\mu} \quad \text{bzw.} \quad B = 2 \cdot 1,803 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2} \quad . . \quad 5.$$

berechnet.¹³ Bei 65°C wurde D des Wassers gleich 72,9 gesetzt.

Die Tabelle 4 enthält die k_2 und h -Werte der in verdünnten Lösungen in Gegenwart von Natriumionen ausgeführten Versuche. Wie ersichtlich bleibt h bis $\mu = 0,02$ gut konstant. Ein Zeichen dafür, dass die Gleichung 5 quantitativ befolgt wird.

Die weitere Aufgabe wäre, die k_1 -Werte auch in der Gegenwart von anderen Kationen (Lithium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium) zu bestimmen und mit diesen Daten oben gezeigter Weise die k_2 -Werte zu berechnen. Gleicher Weise sollte man verfahren, wenn konzentrierte Salzlösungen als Lösungsmittel benützt werden. Da aber dies eine sehr zeitraubende Arbeit wäre, so haben wir davon abgesehen. Damit haben wir den Gedanken, dass die Versuchsdaten von Hézsér verwertet werden sollen, fallen gelassen.

¹² J. N. Brönsted, *Z. physik. Chem.* 102 (1922) 129.

¹³ Die Zeichenerklärung siehe Á. v. Kiss und R. Kukai, *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged.* 5 (1936). 17.

Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Monobromacetat- und Hydroxylionenreaktion bei 65°C in Gegenwart von Natriumionen in verdünnten Lösungen gemessen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wird gezeigt, dass wegen der Wasserverseifung diese Reaktion eine anomale kinetische Salzwirkung aufweist. Wird die Nebenreaktion der Wasserverseifung berücksichtigt, so wird die Brönsted-Debye-Hückel-sche Gleichung bis zur Ionenstärke 0,02 quantitativ befolgt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Januar 1936.

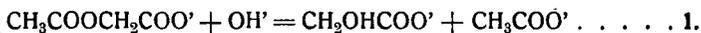
Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der K. Ung. Franz-Josef Universität in Szeged
Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss

Über den Mechanismus der Acetylpropionat und Hydroxylionenreaktion

Von Á. v. Kiss und R. Kukai

Einleitung.

Die Acetylglycolat und Hydroxylionenreaktion:



weist in ihrer kinetischen Salzwirkung gewisse Anomalien auf.¹ Zur richtigen Deutung dieses Verhaltens ist es nötig, dass die analoge Reaktion von Acetylpropionat und Hydroxylionen:



einer eingehenderen Untersuchung herangezogen werde. Vor der definitiven Arbeit müsste aber der Mechanismus der Reak-

¹ Á. v. Kiss und R. Kukai, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 54 (1935) 337.