

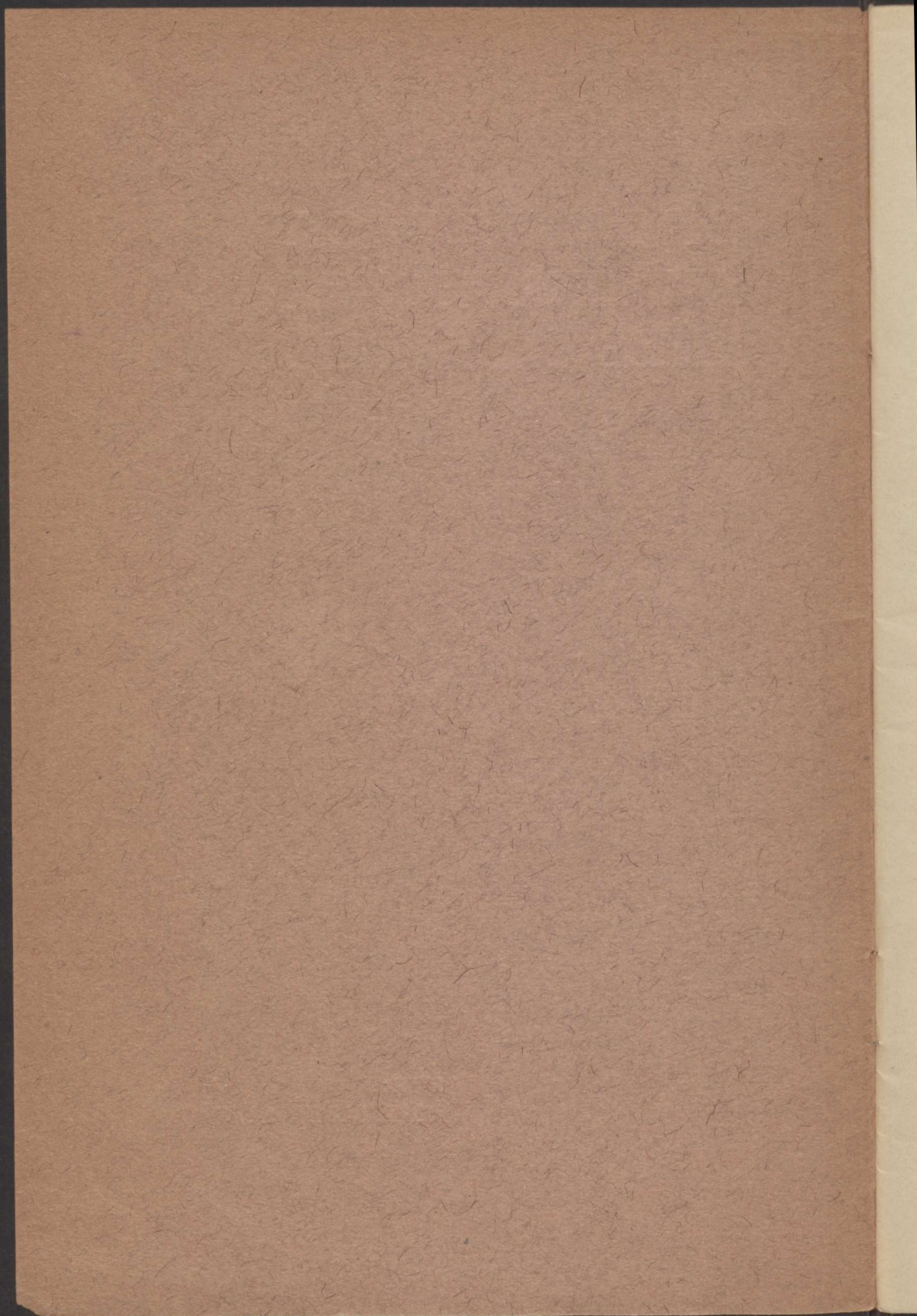
260146

BRÓM HATÁSA  
AMMONIUMSÓKRA  
VIZES OLDATBAN.

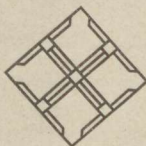


ÍRTA:  
ROMWALTER ALFRÉD.





BRÓM HATÁSA  
AMMONIUMSÓKRA  
VIZES OLDATBAN.



IRTA:  
ROMWALTER ALFRÉD.



~~Chem.~~  
~~349 fi~~



260146



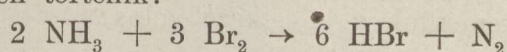
M.N. MÚZEUM KÖNYVTÁRA  
II. Nyomt. Növekedésképle  
1913 év 132 sz





## Bevezetés.

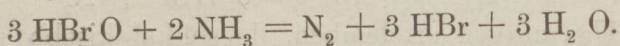
A bróm az ammoniát elbontja, akár gázalakban akár vizes oldatban találkozunk ez a két anyag és mindkét esetben a reakció a következő reakcióegyenlet értelmében történik:



Ugyanilyen értelemben, de sokkal kisebb sebességgel bontja el a bróm az ammoniumsókat is. Wilhelm Ostwald kezdeményezésére S. Raich mérte meg először az ilyenkor lefolyó reakció sebességét és azt tapasztalta, hogy az adott brómmennyiség eltünésére szükséges időtartamok körülbelül úgy viszonylanak mint az illető ammoniumsok savjának erőssége, feltéve, hogy a kezdeti só és brómconcentráció különböző sókkal végzett kísérleteknél egyenlő. (Ztschrift. f. physik. Chemie II. 124). Ezt az összefüggést a mellékelt táblázat mutatja, melyben ugyanannyi bróm eltünéséhez szükséges időtartamok vannak felírva:

ammoniumchlorid . . . . .	162
ammoniumnitrát . . . . .	148
ammoniumsulfát . . . . .	118
ammoniumarsenát . . . . .	98
ammoniummonochloracetat . . . . .	29
ammonium tartarat . . . . .	20
ammoniumacetat . . . . .	4

Ebből a tapasztalatból kétféle következtetést vonhatunk. Bizonyos az, hogy az ammonium-ion a reakcióban nem vesz közvetlenül részt, mert az ellenkező esetben a reakciósebességnek egyenlő só és brómconcentráció alkalmazásával meg kellene egyeznie. Másrészt nagyon valószínű, hogy a bróm a só hydrolysiséből származó szabad bázisra hat, mert csakis így magyarázható a reakciósebesség és sáverősség között tapasztalt összefüggés. A bróm hatását elképzelhetjük mint substitútiós folyamatot, de nincsen kizárva az sem, hogy a bróm hydrolysiséből származó hypobrómosav oxydálja az ammoniát. Az utóbbi esetben reakcióegyenletünk a következő volna:



Ha valóban ez a reakció történik, úgy megfelelő feltételek választása mellett a reakciósebességből *következtetést vonhatok a bróm hydrolysis fokára.*

Első teendőm tehát a reakció mechanizmusát megvizsgálni. A mérésre kétféle út kínálkozik. Vagy a fejlődő gázmennyiséget mérhetem, vagy pedig az oldatban történő koncentráció változások egyikét. Miután azonban a mérendő reakciók általában nem gyors lefolyásúak, a második út inkább alkalmas. Ezért vagy a brómconcentráció csökkenését, vagy a brómionconcentráció gyarapodását mértem a megfelelő titrimetrikus eljárásokkal.

## I. A mérésre használt anyagok.

### a) bróm.

A kísérletekhez szükséges brómot gondosan megtisztítottam. Tisztítás céljából a Kahlbaum-féle praepara-



tumot tömény brómkáliumoldatban feloldottam. A telített oldatban foglalt polybromideket hígítással elbontottam, az így leváló brómot pedig destillált vízzel többször kiráztam. Ez az eljárás ugyan igen nagy veszteségekkel járt, de feltétlenül tiszta anyagot szolgáltatott.

#### b) jód.

A thiosulfat mérő oldat beállításához szükséges jódot többszörösen sublimáltam. A sublimálandó próbákat jódkáliummal és baryumoxyddal dörzsöltem össze, hogy az esetleg fertőző halogeneket és a vizet teljesen visszatartsam.

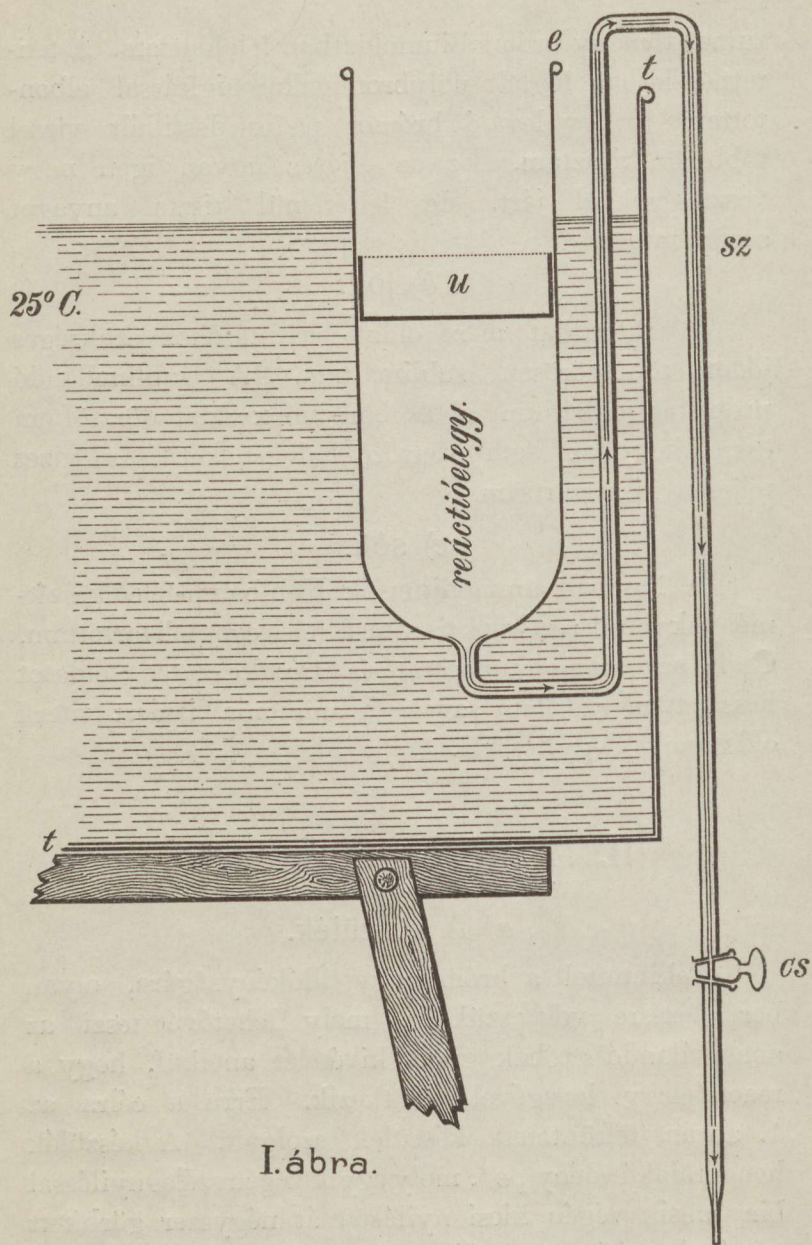
#### c) sók.

A használt ammoniumsók Kahlbaum-féle készítmények voltak; ezeknek tisztítását feleslegesnek tartottam. Csak az ammoniumacetat és trichloracetat oldatot készítettem az illető savak és ammonia ismert titerű oldatának elegyítésével.

## II. A mérés technikája.

#### a) A készülék.

Tekintettel a bróm nagy illókényságára, olyan berendezésre volt szükség, mely lehetővé teszi az analysálandó próbák gyors kivételét anélkül, hogy a reactioelegy levegővel érintkezik. Erre a célra az 1. ábrán feltüntetett készülék szolgált. A készülék hengeralakú edény „e”, mely egyik végén széles nyílással bír, másik végén kicsi nyíláson át négyszer görbített szívóval „sz” közlekedik. A szívón csap „cs” van, mely lehetővé teszi egyszeri megszívás után tetszőleges



I. ábra.



számú és térfogatú próbák kivételét. A hengerescsőbe egy úszó „ú” illik bele, mellyel a reactióelegy felszine elzárható. Ha ez az úszó a folyadék felszínéhez ér, fala és az edény fala közé capillaritás folytán folyadék nyomult. Így csupán a capilláris folyadékpalást felső széle érintkezett a levegővel és a párolgás következtében beállott brómvveszteségek diffúzióval pótlódtak. Mivel a folyadék palást magasság 4 cm, felső szélének felülete pedig csak néhány négyzet milliméter, az így felszerelt készülékben záró folyadéokra nem is volt szükség. Probám szerint erősebb brómvizet a kísérlet hőmérsékletén egy napig is el lehetett tartani a készülékben anélkül, hogy titerében változás állott volna be. Az egész berendezést az ábrán feltüntetett módon thermostatba merítettem.

#### b) Thermostat.

Thermostatom  $25^{\circ}\text{C}$ -ra volt beállítva és  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ -ingadozással tartotta fenn hőmérsékletét. A szabályozást Ostwald-féle toluolos regulátor, a keverést vízvezetékhez kapcsolt szívó-fúvó végezte. A keverő légáram a készüléktől távol volt, úgy, hogy a reactió elegyet nem hűtötte le.

#### c) A próbák kivétele.

Miután a készülékre alkalmazott szívócső nagy része a fürdőn kívül, tehát szobahőmérsékleten volt, a próbák kivétele előtt bizonyos mennyiségű reactióelegyet kibocsátottam és ezzel a csövet kiöblítettem. Erre a műveletre csak kevés reactióelegy fogyott, amennyiben a szívó belső világossága  $1.5 \left(\frac{\text{m}}{\text{m}}\right)^2$  volt és így falán csak kevés oldat tapadhatott. A szívó

kifolyó nyílása mélyen feküdt a reactióelegy niveauja alatt, úgy, hogy a kiömlési sebesség a kísérlet egész tartama alatt cca.  $2 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  maradt. A próbák mennyisége akkora volt, hogy a kiömlésükhöz szükséges idő 1%-nál kisebb hibát okozott. Csak bizonyos kísérleteknél volt szükség ezen időtartam beszámítására, ilyenkor feljegyeztem a csap megnyitásakor és zárásakor észlelt időt és az arithmetikai közepet fogadtam el. A kivételkor mindég megállítottam a reactiót. Ez vagy úgy történt, hogy a reactióelegyet fölös jódkálioldatba, avagy erős savelegybe bocsátottam. Miután a próbák térfogatát pontosan kellett megállapítanom, lemértem megfelelő térfogatú lombikokat, melyekben a reactiót megállító elegy már bent foglaltatott. Így a kivétel után újból való méréssel a kiömlött próba súlyát megállapíthattam. A mérésre taramérleget használtam, melynek hibahatára  $\pm 0.01 \text{ g}$  volt. Ezen hibahatár mellett a reactióelegy sűrűségét mindig egynek véve  $\pm 0.02 \text{ cm}^3$  pontossággal kaptam meg a térfogatot, ami céljaimra mindég elegendő volt.

#### d) A koncentrációváltozás mérése

titrálással történt. Mérőoldataim a bevezetésben említett célnak megfelelően  $\frac{1}{100}$  n. thiosulfat és  $\frac{1}{10}$  továbbá  $\frac{1}{20}$  n. ezüstnitrátdoldat volt. A mérést körös osztályzattal ellátott bürettával végeztem, melynél a leolvasási hiba  $< 0.05 \text{ cm}^3$ . Ennél nagyobb pontosság az indicációra való tekintettel felesleges. Indicátorom a jodometrikus titrálásnál keményítő oldat, az ezüstnitrát mellett pedig Ferriammoniumsulfat.



A thiosulfat beállítása Winkler L. módszerével történt.\*)

### III. Kísérleteim ismertetése.

#### A) A reakció molekulaszáma.

Első feladatom a reakció rendjének megállapítása.

Miután előrelátható, hogy a reakcióban többé-kevésbé bonyolult zavaró hatás fog fellépni, legcélszerűbb Van t'Hoff módszerét alkalmazni. Ezen módszer szerint különböző koncentrációkat alkalmazva, megmérjük a kezdeti sebességet. Ilyenkor a  $c_1$  illetve  $c_2$  koncentráció esetében a következő kifejezések jellemzik a kezdeti sebességet:

$$v_1 = k \cdot c_1^x \text{ és}$$

$$v_2 = k \cdot c_2^x$$

Tehát a keresett molekulaszám:

$$x = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2} \text{ ha feltesszük, hogy csupán}$$

az egyik hatóanyag koncentrációja különböző a két kísérletben. Miután annál pontosabb értéket kapunk, minél kevesebb zavaró reakciótermék keletkezik, arra kell törekedni, hogy kezdeti sebesség lehetőleg kicsiny változásból állapíttassék meg. Méréseimre bróm-hidrogénsavval savanyított, ammoniumsulfat-oldatot használtam. A reakcióelegy a sóra nézve 0.05 mólos, H<sup>+</sup> és Br<sup>-</sup> ionra nézve 0.0193 mólos volt. A concen-

\*) Jegyzet: Ezen módszer szerint analitikai mérlegén annyi tiszta jódot mérünk le, hogy a mérés hibája < 0.1% és a beállítandó oldatból erre a quantum jódra legalább 10 cm<sup>3</sup> fogyjon. A jódot kis üveg dugós mérőedényével együtt kevés tömény jódkáliumoldatot tartalmazó palackba ejtjük és az itt keletkező jódoldatot megcitráljuk.

trátióváltozás mindkét hatóanyagra nézve mindig  $< 1\%$ . Miután a változás mérésénél nagy pontosság szükséges, nagy térfogatú próbát kellett megtitrálnom. Ezért a reakciót annyira meg kellett lassítani, hogy a próba kivételéhez szükséges időtartam hibát ne okozzon. Az első és második próba kivételét circa 60'-nyi időköz választotta el. A próbák térfogata 50—60 cm<sup>3</sup> között ingadozott, kibocsátásukhoz tehát 25—35'' volt szükséges. Mivel pedig a nagy mennyiségű próba titrálására nagyon sok mérőoldat fogy, nagy súly-bürettával titráltam. A mérési adatokat a következő táblázat mutatja:

I. tábla.

A kísérlet száma	Kezdeti Br conc.	Kezdeti sebesség	$x = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$
I.	0·01694	2450·10 <sup>-8</sup>	I és II-ből 2·86
II.	0·008153	302·10 <sup>-8</sup>	I és III-ből 2·70
III.	0·01226	1033·10 <sup>-8</sup>	II és III-ből 3·01

A bemutatott táblázatból látni, hogy a bróm rendszámát bizvást elfogadhatom 3-nak. Miután egyelőre nincsen eldöntve, hogy a Br<sub>2</sub>, vagy pedig a belőle származó HBrO bontja-e el az ammoniát, a talált rendszám jelentését még nem ismerjük egészen. A bróm hydrolytos egyensúlya folytán a hypobrómosav koncentrációja:

$$[\text{HOBr}] = \frac{K \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{Br}']},$$

hol K a hydrolytos egyensúlyi állandót jelenti. Mivel a hydrolysis nagyon csekély, a reakcióelegyhez előre



hozzáadott  $H\cdot$  és  $Br'\text{-ion}$  koncentráció mellett a hydrolysis folytán termelődő  $H\cdot$  és  $Br'\text{-ion}$  gyarapodás elhanyagolható és így a  $[HOBr]$  egyenesen arányos  $[Br_2]$ -vel. Így tehát a rendszám ugyanaz, akár a  $Br_2$ -t, akár a  $HBrO$ -t tekintjük hatóanyagnak. Itt, valamint mindazon esetekben, ahol szükségesnek mutatkozott, a  $Br'_3 \rightleftharpoons Br_2 + Br'$  egyensúlyra tekintettel voltam.

Egészen hasonló gondolatmenetet követtem az ammonia rendszámának meghatározásakor. Arra volt ugyanis szükség, hogy egyenlő brómconcentráció mellett változtassam az ammoniacconcentrációt és a megfelelő kezdeti sebességeket összehasonlítsam. Miután azonban a hydrogen-ion hatását még nem ismerem teljesen, az ammoniacconcentrációt csakis a sóconcentráció közvetítésével szabad változtatnom. Ebben az esetben mindig arra kell tekintettel lenni, hogy a szabad  $NH_3$  mennyiség csupán bizonyos megszorítások mellett arányos a sóconcentrációval. Célszerű lett volna valamely gyenge sav ammoniumsóját választani, mert az ilyen só hydrolysisfoka nem nagyon változik a hígítással. De az ilyen só nem alkalmas kezdeti sebesség mérésére, mert a reakció túlgyors lefolyású. Több próba arról győzött meg, hogy az ammoniumtrichloracetat eléggé megfelel a célnak. Ugyanis trichloreccsavval való erős megsavanyításkor a reakció annyira meglassul, hogy jól mérhető. Másrészt pedig a nagy savfelesleg jelenlétében a hydrolytosan lehasított ammonia mennyisége a sóéval arányos. Az erős savból és gyenge bázisból álló só hydrolytos egyensúlyát a következő egyenlet jellemzi :

$$\frac{K_b}{K_v} = \frac{[s\acute{o} \text{ (dissociált quant)}]}{[szabad sav \text{ (dissociált quant)}] \cdot [szabad bázis]} \text{ vagyis}$$

$$\frac{K_b}{K_v} = \frac{(1 - x) v}{(p + x) x}, \text{ hol } K_b \text{ a bázis, } K_v \text{ a víz dis-}$$

sociáció állandója,  $v$  a hígítást,  $p$  a megsavanyításra használt savmennyiséget,  $x$  pedig a hydrolysis folytán elbomlott só illetve lehasadt sav és bázis mennyisége. Ha  $p$  olyan nagy, hogy mellette  $x$  elhanyagolható és egyúttal a hydrolysis csekély voltánál fogva  $x$  az 1 mellett is elhanyagolható, úgy állandó sav concentrátó esetén a szabad ammonia concentrációja arányos a sóéval. A trichloreccsav dissociáció állandója  $+ 25^0$  C-on 0.4, tehát jogosan számítjuk az ammontrichloracetat hydrolysisát a fenti egyenlettel.

Tekintettel kell lennem arra is, hogy a kezdeti brómconcentrációkat csak nagyon nehezen lehet különböző kísérleteknél egyenlővé tenni. Miután azonban a bróm rendszámát ismerem, ezen eltéréseket számításba vehetem. Ha két kísérletnél a brómtiter  $c_1$  és  $c_2$ ; az ammoniaconcentrációval arányos sóé pedig  $c_3$  és  $c_4$ , úgy a kezdeti sebességeket a következő két egyenlet adja:

$$v_1 = K \cdot c_1^3 \cdot c_3^x$$

$$v_2 = K \cdot c_2^3 \cdot c_4^x$$

vagyis az ammonia rendszáma:

$$x = \frac{\log v_1 - \log v_2 - 3 (\log c_1 - \log c_2)}{\log c_3 - \log c_4}$$

A méréseket ugyanolyan cautélakkal végeztem mint a bróm rendszámára vonatkozókat. Miután azonban a sókoncentráció változásával a trichloreccsav dissociáció egyensúlya eltolódik, a  $\text{CCl}_3\text{COO}'$  anionok concentrációját megfelelő mennyiségű  $\text{KCCl}_3\text{COO}$  hozzáadásával az összes kísérletnél egyenlővé tettem.



A mérésnél alkalmazott koncentrációkat és a számítás eredményeit a mellékelt táblázat mutatja.

*Valamennyi kísérletnél:*  $[H] = 0.1$ ;  $[Br] = 0.05$ ;  $[CCl_3COO] = 0.04$ .

II. tábla.

Kísérlet száma	Br <sub>2</sub>	v	Só-concentr.	Rendszám
I.	0.00985	$835 \cdot 10^{-8}$	0.04	I és II-ből 0.83
II.	0.00951	$440 \cdot 10^{-8}$	0.02	I és III-ből 0.98
III.	0.00970	$621 \cdot 10^{-8}$	0.03	III és II-ből 0.88

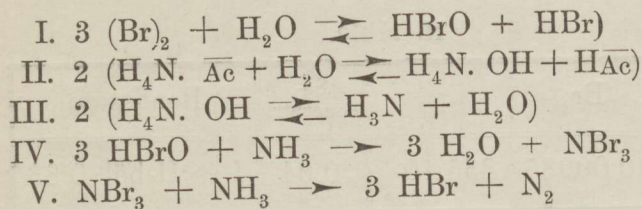
A táblázatban bemutatott rendszámok azt tanúsítják, hogy a reakció ammoniára nézve monomolekulás. Azok a nagy eltérések, melyek a kapott számok között vannak, onnan erednek, hogy az erősen érvényesülő zavaró hatás folytán a kezdeti sebességet csak kisebb-nagyobb hibával sikerül megállapítani.

Ezen eredmények szerint a reakcióban résztvevő hatóanyagok valóban a hydrolytosan lehasított  $NH_3$ , amint ezt Raich kísérleteiből is következtettem. A másik hatóanyagot a zavaróhatás tanulmányozásából ismerhető fel legkönnyebben, miért is ezután azzal foglalkoztam.

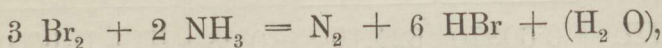
### A reakciót zavaró hatásokról.

Az eddigiekből kétségtelen, hogy a reactótermékek között fellépő  $H$ -ion a folyamatot lassítja, mert a só hydrolysisét visszaszorítja. Kérdés azonban, hogy csupán ennyiben áll-e a  $H$ -ion lassító hatása, továbbá, hogy a  $Br$ -ion milyen hatású.

Az előzőkben közölt tapasztalatokra támaszkodva kétféle valószínű feltevést tehetünk a reakció mechanizmusára nézve. Az egyik a következő egyenletekbe foglalható :

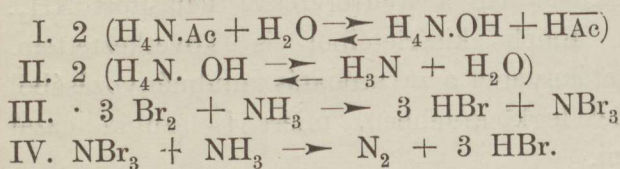


Ezen öt egyenlet összege :

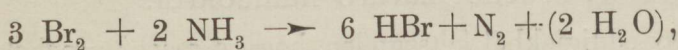


tehát megfelel a Schönbein-féle reakció egyenletnek. Fel kell tennünk, hogy az I., II., III. és V. számmal jelölt folyamat IV-hez képest végtelen nagy sebességgel történik. Miután I., II., III. a hydrolytos egyensúlyra vezető folyamat, a nitrogentribromid pedig nagyon labilis vegyület, ezen feltevés nem valószínűtlen.

A második lehetséges mechanizmus pedig a következő egyenletekben nyer kifejezést :



Ezen négy egyenlet összege ismét :



tehát szintén megfelel a Schönbein-féle reakcióegyenletnek. Az előbbiekhöz hasonlóan itt is fel kell tenni, hogy az I., II. és IV. folyamatok a III.-hoz képest végtelen gyorsak.



Annak eldöntése, hogy a fenti mechanizmusok közül melyik felel meg, többféle módon lehetséges. A mérés technikája szempontjából legkényelmesebbnek bizonyult a brómot nagy feleslegben alkalmazni, úgy, hogy koncentrációja a kísérlet folyamán állandó. Ilyen kísérleti berendezés mellett a só,  $\text{Br}'\text{-ion}$  és  $\text{H}\cdot\text{ion}$  egyidejű változása elég könnyen számításba vehető. Kísérleteimet ammoniumbrómiddal végeztem, melynek oldatát brómhydrogennel savanyítottam. A brómot a kísérleti hőmérsékletnek megfelelő maximális koncentrációban alkalmaztam, a sóét pedig ezen koncentráció századrésznél kisebbnek vettem. Ilyen nagy brómfelesleg mellett legegyszerűbb a reakció haladását a  $\text{Br}'\text{-ion}$  koncentrációjának növekedéséből megítélni. Titrálásra a Volhard-féle módszer kínálkozott, mely nagy pontosságot enged meg. Természetesen a brómot titrálás előtt az oldatból teljesen el kellett távolítani. Erre a célra két út áll rendelkezésre: a próbák kiforralása, avagy pedig a légárammal való eltávolítás. Tekintettel arra, hogy a reakciót csak erős savanyítással állíthattam meg, a sebesség temperatura-coeficiensét pedig nem ismertem, inkább az utóbbi eljárást használtam. A kiszívást két-furatú dugóval ellátott palackban végeztem. Az egyik furatban a palack fenekére érő capilláris volt beillesztve, a másikon pedig egy nagyobb lumeí cső, mely a palack gázterében végződött. Utóbbi csőhöz kapcsoltam a vízlégszivattyút egy, a bróm elnyelésére való lúgos mosó közbeiktatásával. Ha a kellően meg-savanyított próbát a palackba öntöttem, a capilláris mélyen a folyadékba merült és így megszíváskor a gáztérben a nyomás erősen mecsökkent. A capil-

lárísból meginduló erős légáram és ezen evacuatio közös hatása alatt a bróm aránylag rövid idő alatt eltávozott a folyadékból. A szívást addig folytattam, míg a próba teljesen szín és szagtalan volt, ami legkésőbbben 30 perc alatt következett be. Az első titrálás megadta az összes kezdeti concentrációt, amennyiben a talált  $\text{Br}'\text{-ion}$  titer és a bevitt  $\text{Br}'\text{-ion}$  titer közötti differentiából a sóconcentráció csökkenése és  $\text{H}\cdot\text{-ion}$  concentráció növekedése kiszámítható.

A számítást először az egyszerűbb, fentismertetett mechanizmusra alapítottam. Eszerint a sebesség bármely pillanatban:

$$v = k \cdot [\text{Br}_2]^3 \cdot [\text{NH}_3]$$

A felírt kifejezésben szereplő ammonia mindenkor concentrációját kiszámíthatjuk a sóhydrolytos egyensúlyából. Ugyanis:

$\frac{K_b}{K_v} = \frac{[\text{só (dissociált quantum)}]}{[\text{szabad sav (dissociált quantum) szabad bázis}]}$ ,  
mely egyenletben  $K_b$  a bázis,  $K_v$  pedig a víz dissociatio constansa. Ebből az egyenletből:

$$[\text{szabad bázis}] = \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{[\text{só (dissociált quantum)}]}{[\text{szabad sav (dissociált quantum)}]}.$$

Ha a reactioelegyhez adott feles hydrogen-ion concentráció  $C_2$ , a sóé  $C_1$ , úgy a hydrolysis által termelt  $\text{H}\cdot$  mennyiség elhanyagolható és a

$$[\text{szabad bázis}] = \frac{K_v}{K_b} \times \frac{c_1}{c_2}.$$

Ha a bróm állandóvá tett concentrációja a reactiosebesség a kezdeti pillanatban:

$$v = ka^3 \cdot \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{c_1}{c_2};$$

t idő múlva az ammoniumsóból alakuljon át x, akkor



a  $2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Br}_1 = 6 \text{ HBr} + \text{N}_2$  egyenlet értelmében  $4 x$  a  $\text{H}\cdot$ -ion koncentráció növekménye, mert a hydrolysis által termelt  $2 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ H}_4\text{N} \overline{\text{Ac}}$  sóból keletkezett. Így  $t$  idő végén a koncentrációk a következők:

$$[\text{Br}_2] = a$$

$$[\text{Só}] = c_1 - x$$

$$[\text{H}\cdot] = c_2 + 4 x$$

vagyis a reakciósebesség  $t$  idő végén

$$\frac{dx}{dt} = ka^3 \cdot \frac{kv}{kb} \cdot \frac{c_1 - x}{c_2 + 4 x}$$

és ha  $K \cdot \frac{kv}{kb} = K$

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot a^3 \cdot \frac{c_1 - x}{c_2 + 4 x}$$

az utolsó egyenletből

$$dt = \frac{1}{K \cdot a^3} \cdot \frac{c_2 + 4 x}{c_1 - x} dx \text{ vagyis}$$

$$t = \frac{1}{Ka^3} \int \frac{c_2 + 4 x}{c_1 - x} dx$$

a kijelölt műveletet végrehajtva  $0$  és  $x$  határok közt

$$K = \frac{1}{t \cdot a^3} \left[ (c_2 + 4 c_1) \ln \frac{c_1}{c_1 - x} - 4 x \right]$$

az ebben az egyenletben szereplő  $x$  értékét a titrálási adatokból számítással határozhatjuk meg. Mint már említettem, a  $\text{Br}'$ -ion koncentrációjának növekedését mértem. A  $t$  idővégehez tartozó  $\text{Br}'$  koncentráció legyen „ $p$ ”. Miután pedig a sókoncentrációban  $t$  idő alatt beállott csökkenés  $x$ , az ezalatt képződött  $\text{Br}'$ -ion  $3 x$ . Miután végre méréseimhez mindig ammonbrómidot, savanyításra pedig brómhydrogent

használtam és ezeknek koncentrációja  $t$  idő elején  $C_1$ , illetve  $C_2$  volt, a talált

$$p = C_1 + C_2 + 3x,$$

vagyis a keresett

$$x = \frac{p - C_1 - C_2}{3}.$$

Ezen egyenletekkel számítottam ki az alább közlendő kísérletekből az állandókat.

III. tábla.

Kezdeti concentr.	$t$	$x$	$K$
$d = 0.201$	0	—	—
$c_1 = 0.010$	40'	0.0264	0.035
$c_2 = 7 \cdot 10^{-4}$	100'	0.00339	0.026
—	185'	0.00338	0.025
—	295'	0.00410	0.020

IV. tábla.

Kezdeti concentr.	$t$	$x$	$K$
$a = 0.259$	0	—	—
$c_1 = 0.004$	15'	0.00124	0.00253
$c_2 = 0.010$	45'	0.00166	0.00181
—	105'	0.00187	0.00155
—	165'	0.00193	0.00132



V. tábla.

Kezdeti concentr.	t	x	K
$a = 0.133$	0	—	—
$c_1 = 0.00387$	15'	0.0005353	0.0913
$c_2 = 0.02061$	55'	0.0013020	0.0740
—	110'	0.001662	0.0525
—	265'	0.002412	0.0400

VI. tábla.

Kezdeti concentr.	t	x	K
$a = 0.1478$	0	—	—
$c_1 = 0.003154$	10'	0.000677	0.1260
$c_2 = 0.01544$	26'	0.00125	0.1090
—	55'	0.00179	0.0921
—	110'	0.00221	0.0709

VII. tábla.

Kezdeti concentr.	t	x	K
$a = 0.126$	0	—	—
$c_1 = 0.007897$	10'	0.000496	0.08248
$c_2 = 0.024512$	25'	0.000746	0.05147
—	55'	0.001103	0.03874
—	135'	0.001714	0.02536

A bemutatott táblázatokból látjuk, hogy a brómot ( $\text{Br}_2$ ) tekintve hatóanyagnak, számításunk csökkenő állandókat ad. Immár meg kell kísérelnünk a számítást olyképen, hogy a hypobrómos savat tekintjük hatóanyagnak. Ámde már approximativ számításból is kiderül, hogy ez az egyenlet emelkedő állandókat adna.

Az előbbieken közölt állandókat a kiindulás szerint a

$$\frac{K_b}{K_v \cdot k} = K = \frac{v \cdot c_2}{a^3 \cdot c_1}$$

egyenlet alapján számítottuk. A második typus szerint számítandó állandók pedig a

$$K = \frac{v \cdot [c_2]^4 \cdot [\text{Br}']^3}{a^3 \cdot c_1}$$

egyenletnek felelnek meg.

Az utóbbi egyenlet levezetése a következő:

A reakciósebesség ezen feltevés szerint

$$v = k \cdot [\text{HOBr}]^3 \cdot [\text{NH}_3],$$

a bróm hydrolytos egyensúlyából a hypobrómos sav koncentrációja bármely pillanatban

$$[\text{HOBr}] = K_1 \cdot \frac{\text{Br}_2}{\text{Br}' \cdot \text{H}}$$

az ammoniacentráció pedig a só hydrolytos egyensúlyából

$$[\text{NH}_3] = K_2 \frac{[\text{só}]}{[\text{H} \cdot]}$$

tehát a keresett

$$v = K \cdot K_1 \cdot K_2 \left( \frac{\text{Br}_2}{\text{Br}' \cdot [\text{H}]} \right)^3 \cdot \frac{[\text{só}]}{[\text{H} \cdot]} = k' \cdot \frac{[\text{Br}_2]^3 [\text{só}]}{[\text{Br}']^3 [\text{H} \cdot]^4}$$

\* L. 16. oldal.



Ha immár  $[\text{Br}_2] = a$ ;  $[\text{só}] = c_1$ ;  $[\text{H}\cdot] = c_2$   
és  $[\text{Br}\cdot] = c_3$  és az egyenletből  $K'$ -t kiszámítjuk:

$$K = \frac{v \cdot [c_2]^4 \cdot [c_3]^3}{a^3 \cdot c_1}$$

Az átszámítás tehát legegyszerűbben úgy történhetik, hogy a közölt számokat  $c_2^2 \cdot c_3^3$ -mal megszorozzuk.\* Mint legalkalmasabbat a VI. táblán bemutatott kísérletet számítom át, még pedig olyképen, hogy mindig a tetszőleges  $t$  idő végéhez tartozó koncentrációkat veszem tekintetbe.

VIII. tábla.

$t$	$k$	$c_2$	$c_3$	$K$ (átszámított)
0'	—	—	—	—
10'	0.1260	0.01811	0.02060	$654 \cdot 10^{-11}$
26'	0.1090	0.0204	0.02234	$103 \cdot 10^{-10}$
55'	0.0921	0.02256	0.02396	$145 \cdot 10^{-10}$
110'	0.0709	0.02427	0.02522	$162 \cdot 10^{-10}$

Az összeállítás azt mutatja, hogy ezen egyenlet nagyobb mértékben emelkedő állandók adna, mint amennyire az állandók átszámítás előtt estek.

Arra kellett tehát törekednem, hogy ezen különös jelenségeket megmagyarázzam. A magyarázatot pedig

\*) Jegyzet: Így mindenesetre hibát követek el, mert csupán az egyes időszakok elejéhez, illetőleg a végéhez tartozó hidrogén és bróm-ion koncentrációkat ismerem. Miután azonban csak azt akarom eldönteni, hogy az állandó egyirányulag változik-e vagy sem, a hozzávetőleges számításban ez az elhanyagolás megengedhető.

abban véltem megtalálni, hogy a tanulmányozott folyamat két reakcióból áll, melyek közül az egyik a szabad  $\text{Br}_2$  és ammonia között, a másik pedig a hypobrómosav és ammonia között megy végbe. Ennek a feltevésnek megvizsgálása céljából legjobbnak látszott oly kísérleteket végezni, hol csupán a bróm koncentrációja változik számbavehető módon. Miután a sebesség a kellő savfelesleg és nagy  $\text{Br}'$ -ion koncentráció mellett csak akkor mérhető, ha valamely gyenge sav sóját használjuk, az ammoniumacetatot választottam.

Három kísérletcsoportot végeztem, melyekben a koncentráció arányok a következők voltak:

IX. tábla.

szám	só	Br-ion	feles sav	H'-ion	$\text{Br}_2$ (cirka)
I	0.10	0.10	0.50	$9 \times 10^{-5}$	0.002
II	0.10	0.20	0.50	$9 \times 10^{-5}$	0.002
III	0.10	0.40	0.50	$9 \times 10^{-5}$	0.002

Tehát mindezeknél a kísérleteknél a  $\text{Br}_2$  koncentrációjához képest az összes többi koncentráció állandónak mondható. Állandó a rendkívül kicsi  $\text{H}'$  koncentráció is, mert a keletkező kevés  $\text{HBr}$  a sóból  $\text{CH}_3 \text{COOH}$ -t tesz szabaddá, melynek disszociáció foka a nagy savfelesleg és a sóból származó acetation koncentráció mellett változatlan.

Ilyen körülmények között a bróm hydrolysis foka sokkal nagyobb mint az összes előző kísérleteknél, a keresett zavaró hatás — ha tényleg meg van — itt okvetlenül erősen fog érvényesülni.



A nagy  $H^+$ -ion koncentráció mellett mért bróm-rendszám három, ha tehát ez a szám itt is érvényes, a sebesség bármely pillanatban

$$v = k c^3$$

a bróm koncentrációját  $c$ -vel jelölve. „ $t$ ” idő múlva  $x$  bróm tűnt el, tehát

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

vagyis

$$dt = \frac{1}{k} \cdot \frac{dx}{(c - x)^3}$$

$$t - t_0 = \frac{1}{k} \int_0^x \frac{1}{(c - x)^3} dx = \frac{1}{k} \cdot \left[ \frac{1}{2(c - x)^2} - \frac{1}{2c^2} \right]$$

A „ $c - x$ ” érték alatt a következőkben mindig a titrálás által talált összes brómconcentráció értendő, amennyiben a szabad  $Br_2$  és  $HOBr$  a megadott körülmények között arányosnak vehető.

A brómtiter változását közvetlenül jodometrice mértem; a mérés, valamint a számítás eredményeit a következő táblázat mutatja: \*

X. tábla.\*

$t$	$C - x$	$K$
0''	0.0019100	—
110''	0.0009863	$3.42 \cdot 10^3$
283''	0.0005342	$5.70 \cdot 10^3$
591''	0.0003041	$8.90 \cdot 10^3$
1072''	0.0001972	$11.80 \cdot 10^3$

\*) Jegyzet: A táblázatban foglalt időadatok mérését lásd a mérés technikája című fejezetben (8-ik oldal).

\*\*) A reakcióelegy összetételét lásd IX. tábla I.

Tehát a harmadrend szerint számított állandó rohamosan emelkedik. Ezért megkísértem az állandó kiszámítását első- és másodrend szerint is. Elsőrend szerint:

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

vagyis

$$dt = \frac{1}{k} \cdot \frac{dx}{c - x}$$

miből 0 és x határok közt

$$K = \frac{2.302}{t} \log \frac{c}{c - x}$$

Másodrend szerint pedig az első egyenlet analógiájára:

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

miből 0 és x határok közt

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c - x} - \frac{1}{c} \right]$$

A kétféleképen számított állandókat a következő táblázat mutatja:

XI. tábla.

t	c — x	$\frac{2.302}{t} \log \frac{c_1}{c_1 - x}$	$\frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c_1 - x} - \frac{1}{c_1} \right]$
0"	0.0019100	—	—
111"	0.0009863	$258 \cdot 10^{-5}$	4.96
283'	0.0005342	$196 \cdot 10^{-5}$	4.80
591"	0.0003041	$134 \cdot 10^{-5}$	4.70
1072"	0.0001972	$920 \cdot 10^{-6}$	4.25



Ebből a táblázatból látni, hogy a monomolekulás típus szerint számított állandók gyorsan, a bimolekulás szerint számítottak pedig lassabban esnek. Állandóságot tehát egy olyan törtkitevő adna, melynek értéke 2 és 3 közé esik. Egy következő kísérletben, ezen tapasztalatra való tekintettel, a Br'-ion koncentrációt még nagyobbá tettem. Az itt nyert adatokat a következő tábla mutatja:

XII. tábla.\*

t	c—x	$\frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right]$	$\frac{1}{t} \left[ \frac{1}{(c-x)^2} - \frac{1}{c^2} \right]$
0"	0.001936	—	—
43"	0.001579	2.70	1560
150"	0.001138	2.40	1683
326"	0.000846	2.00	1747
595"	0.000640	1.63	1829

Az itt feltüntetett kísérleti adatok azt mutatják hogy állandóságot ismét a 2 és 3 közé eső kitevő adna. A brómionconcentráció 0.2, tehát két akkora mint az előző kísérletben és ennek megfelelően mindkét reakció lassabbá váltott.

Végül a IX. tábla III. rovatának megfelelően készítettem a reakcióelegyet, tehát a brómionconcentráció 0.4. Miként a következő táblából látni, ilyen körülmények között a reakció még lassúbb de egyébként a lefolyás az előbbiekéhez hasonló:

\* Reakcióelegy összetételét lásd IX. tábla II. rovatában.

XIII. tábla.

t	c — x	$\frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right]$	$\frac{1}{t} \left[ \frac{1}{[c-x]^2} - \frac{1}{c^2} \right]$
0	0.002044	—	—
64"	0.001327	1.60	860
186"	0.001070	1.42	886
445"	0.000862	1.29	917
573"	0.000785	1.16	963

Az előbb tapasztalt jelenségeket immár a következő módon magyarázhatom. A bróm vizes oldatban hydrolysálva van és a belőle származó hypobrómosav, valamint a maradék  $\text{Br}_2$ , mely nincsen lekötvé a  $\text{Br}'_3$ -ion alakjában, elbontja az ammoniát. Miután az elképzelhető mechanizmusok alapján eszközölt számítások nem adnak állandót akkor, ha csak az egyik, vagy csak a másik ható anyagra vagyok tekintettel, fel kell tételeznem, hogy mindenkor mindakét párhuzamos reakciót mértem kísérleteimben. Ilyen körülmények között a reakciósebesség bármely pillanatban a két részletreakció sebességének összegével egyenlő.

Azaz:

$$v = k_1 \cdot [\text{Br}_2]^3 \cdot [\text{NH}_3] + K_2 [\text{HOBr}] \cdot x [\text{NH}_3]_1^y$$

ahol  $x$  és  $y$  ismeretlen molekulaszámokat jelent. Az a körülmény, hogy a reakció az utolsó 3 kísérletnél háromnál kisebb molekulaszám szerint lassult azt mutatja, hogy a párhuzamos reakció brómrendszáma kisebb háromnál.



Miután továbbá az állandó brómconcentrációval végzett kísérletek esetében és az ezekhez hasonló kezdeti sebesség méréseknél a hypobrómossav koncentrációja viszonylag sokkal kisebb mint az utolsó három kísérletnél, érthető az is, hogy elég jó molekulaszámot nyertem a brómra nézve. Ott ugyanis a  $\text{Br}_2$  és ammonia között végbemenő reakció dominált, míg az utolsó három kísérletnél inkább az ellenkező eset forog fenn. Az utóbbi állítást a következő táblában foglalt számadatokkal támogathatom.

XIV. tábla.

Kezdeti $\text{Br}_2$ conc.	$\text{Br}'$ concentráció	$\text{H}'$ concentráció	$\text{HOBr}$ concentráció
0.0007382	0.100	0.00009	0.000001968
0.0004637	0.200	0.00009	0.000000618
0.0002781	0.400	0.00009	0.000000185
0.259....	0.014	0.010..	0.000027..

A három első rovat az utolsó három kísérlete az utolsó rovat pedig a IV. számú táblában bemutatott kísérletre vonatkozik. Ebből látni, hogy az utóbbi esetben a bróm hydrolysisfoka circa tízszer kisebb, mint az előzőkben.

Arra kellett tehát törekednem, hogy a két párhuzamos reakciót egymástól elválasszam és külön-külön tanulmányozzam. Erre két út állott rendelkezésemre: az egyik reakció visszaszorítása elegendő  $\text{H}'$  és  $\text{Br}'$  koncentráció alkalmazásával, avagy pedig

egy tetszőleges hypobrómit oldatának ammoniára való hatását vizsgálni lúgos közegben.

Sajnos, azonban olyan akadályokba ütköztem, melyek ezen tervem megvalósítását megakadályozták.

Ugyanis, kellő megsavanyításkor a reactió annyira megllassul, hogy mérésre alkalmatlan. Ezen a bajon az sem segített, hogy kísérleti hőmérsékletet  $50^{\circ}$  C-ra emeltem fel. Magasabb hőmérsékletet pedig a bróm nagy illékonyságánál fogva nem lehet alkalmazni.

A másik út éppen az ellenkező szélsőségre vezet. Analytikai szempontból ugyanis ezrednormálnál hígabb ammonia- és hypobromitelegyet nem használhattam. Ezen a határon pedig a hatás majdnem pillanatszerű, úgy, hogy mérhetetlen.



## Összefoglalás.

Az előbbieken közölt vizsgálataim eredményét a következőkben foglalhatom össze:

1. A bróm az ammoniumsók vizes oldatában a hydrolysis folytán lehasadt ammoniát bontja el, az ammonium-ionra és a nem dissociált sómolekulákra nincsen hatással.

2. A folyamat két párhuzamos reakcióból áll.

3. Az egyik reakció bróm ( $\text{Br}_2$ ) és ammonia között megy végbe, brómra nézve harmad-, ammoniára nézve elsőrendű.

4. A másik reakció valószínűleg a hypobrómos-sav és ammonia között megy végbe, rendszáma pedig kisebb, mint az előbbié.

---

Ezt a dolgozatomat a budapesti m. kir. tudományegyetem III. számú chemiai intézetében az 1911—12. tanév folyamán készítettem. Megbecsülhetetlen volt reám nézve Nagyságos Dr Buchböck Gusztáv egyetemi tanár úr kiváló szakavatott támogatása, nemkülönben Dr Bálint István egyetemi tanársegéd úrnak szives utbaigazítása. Hálám kifejezésének legjobb alkalmát hagynám kihasználatlanul, ha e helyen róluk meleg köszönettel meg nem emlékezném.







