

# Kinetik der Bromat-Nitritreaktion

von

**Albin Kurtenacker.**

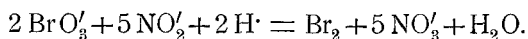
Aus dem Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie  
der Deutschen technischen Hochschule in Brünn.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtete ich über den kinetischen Verlauf der Reaktion zwischen Jodat und Nitrit.<sup>1</sup> Wie gezeigt werden konnte, stellt diese Reaktion ein typisches Beispiel einer durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigten Reaktion dar. Es war nun interessant, zu untersuchen, ob die auch analytisch wichtige Bromat-Nitritreaktion einen ähnlichen Verlauf zeigt.

Diese Reaktion führt, wie schon in der zitierten Arbeit angegeben wurde, zu verschiedenen Endprodukten, je nach dem Mengenverhältnis der beiden reagierenden Stoffe: Ist das Bromat gegenüber dem Nitrit im Überschuß vorhanden, so bildet sich freies Brom nach der Gleichung:



Diese Reaktion, die unter geeigneten Bedingungen schon in der Kälte rasch und quantitativ verläuft, wurde von Feit und Kubierschky<sup>2</sup> und von A. Schwicker<sup>3</sup> zu einer sehr

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Kl., 122, Abt. II b, Dezember 1913.

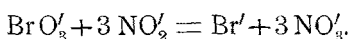
<sup>2</sup> Chem. Ztg., 15 (1891), 351.

<sup>3</sup> Chem. Ztg., 15 (1891), 845.

guten Nitritbestimmungsmethode verwertet, die im wesentlichen darauf beruht, daß man die Nitritlösung mit überschüssiger angesäuerter Bromatlösung oxydiert und den Bromatüberschuß jodometrisch bestimmt.

Dieselbe Reaktion benützte vor kurzem N. Busvold<sup>1</sup> zur Ausarbeitung einer gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure.

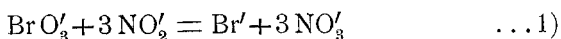
Läßt man überschüssiges Nitrit mit Bromat reagieren, so geht die Reduktion des Bromats weiter bis zu Bromid nach:



Diese Reaktion wurde von M. Scholtz<sup>2</sup> zur maßanalytischen Bestimmung von Bromat verwendet.

### Allgemeines über den Reaktionsverlauf.

Von den beiden eben angegebenen Reduktionsprodukten der Bromsäure ist nicht das Brom, sondern das Bromid das zuerst wahrnehmbar gebildete. Mischt man nämlich eine Nitritlösung mit überschüssiger Bromatlösung und säuert schwach an, so bleibt die Lösung so lange farblos, als überhaupt noch Nitrit vorhanden ist; dann erst tritt allmählich die Bromfärbung auf. Die Reaktion verläuft demgemäß in zwei scharf verschiedenen Stufen, deren erste der Gleichung:



entspricht. Die Bromausscheidung wird nach der Oxydation des Nitrits durch Wechselwirkung von Bromat und Bromid bewirkt nach:

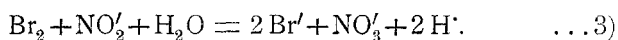


Die Reaktion 2 geht natürlich auch vor sich, solange noch Nitrit zugegen ist, das gebildete Brom reagiert jedoch mit Nitrit momentan unter Bromidbildung, so daß es nicht zur Wahr-

<sup>1</sup> Chem. Ztg., 38 (1914), 28.

<sup>2</sup> C., 1905, II, 570.

nehmung kommen kann. Der Verlauf dieser Reaktion entspricht der Gleichung:



Arbeitet man nicht in schwach saurer, sondern in stark angesäuerter Lösung, so kann das Auftreten von freiem Brom nicht mehr als Zeichen der vollständigen Oxydation von Nitrit gelten, da sich das Geschwindigkeitsverhältnis der einzelnen Teilreaktionen durch Erhöhung des Säurezusatzes stark verschiebt. Reaktion 1 wird, wie unten gezeigt werden soll, durch Säurezusatz stark beschleunigt; dasselbe gilt für Reaktion 2, deren Geschwindigkeit nach W. Judson und J. W. Walker<sup>1</sup> dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Gerade entgegengesetzt verhält sich Reaktion 3, wie durch einige Versuche gefunden wurde: Gleiche Mengen Bromwasser wurden mit dem gleichen Überschuß an Kaliumnitritlösung und mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure gemischt und so viel Wasser zugegeben, daß das gesamte Flüssigkeitsvolumen stets das gleiche war. Hierauf wurde die Zeit beobachtet, die zur vollständigen Entfärbung der Lösung notwendig war. Es ergab sich, daß die angewendeten 0·018 g-Äquivalente Brom durch 0·024 g-Äquivalente  $\frac{\text{KNO}_2}{2}$  ohne Säurezusatz schon nach wenigen Sekunden reduziert wurden, während hierzu bei Zusatz von 1·5, 3, 6 g-Äquivalenten  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  zirka 1, 2, 4 Minuten nötig waren. Die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit findet demnach annähernd proportional der Säurekonzentration statt.

Die Folge einer Erhöhung der Säurekonzentration bei der Bromat-Nitritreaktion wird demnach sein, daß das nach Reaktion 2 gebildete Brom nicht mehr momentan durch noch vorhandenes Nitrit reduziert wird, sondern um so langsamer, je mehr Säure zugesetzt wurde.

Für den Verlauf der Bromatreduktion durch Nitrit ist nach dem Gesagten bloß die Reaktion 1 charakteristisch, während

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc., 73 (1898), 410.

die beiden anderen Reaktionen mehr zufällige Folgereaktionen darstellen, die mit der eigentlichen Bromat-Nitritreaktion nichts zu tun haben.

Im folgenden soll der Verlauf der Reaktion 1 untersucht werden. Um für die Untersuchung geeignete einfache Verhältnisse zu erhalten, wurde stets unter solchen Bedingungen gearbeitet, daß es nicht zur Bildung von Brom in freiem Zustande kam. Nach vorstehend Gesagtem konnte dies leicht dadurch erreicht werden, daß zum Ansäuern entweder eine schwache Säure (Essigsäure) oder eine starke Säure in sehr geringer Konzentration verwendet wurde.

### Versuchsordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumnitrit ausgeführt. Zum Ansäuern wurde, wie angegeben, in den meisten Fällen Essigsäure verwendet. Die Säure wurde stets in so großem Überschuß angewendet, daß eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung vernachlässigt werden konnte.

Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes geschah wie bei der Untersuchung der Jodat-Nitritreaktion durch jodometrische Bestimmung des jeweiligen Bromatgehaltes. Vor Ausführung dieser Bestimmung mußte auch hier das neben dem Bromat vorhandene Nitrit zerstört werden. Hierzu war jedoch die bei der Jodatreaktion angewendete Methode — Zersetzung mit Harnstoff — vollkommen unbrauchbar, da diese Zersetzung in essigsaurer Lösung sehr langsam und unvollständig verläuft und ein Ansäuern mit Mineralsäuren natürlich ausgeschlossen war. Es war eine lange Reihe von vergeblichen Versuchen notwendig, bis das folgende, durchaus befriedigende Verfahren gefunden wurde: Die salpetrige Säure wurde in den mit Natronlauge zum großen Teile neutralisierten Proben mittels Bromwasser oxydiert und der Überschuß an Brom nach einigem Stehen mit  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zum Farbloswerden titriert.<sup>1</sup> Dann

<sup>1</sup> Die Titration des Bromüberschusses muß mit Natriumthiosulfat direkt vorgenommen werden und nicht etwa erst nach Umsetzung mit Kaliumjodid, da in diesem Falle absolut unbrauchbare Resultate erhalten werden,

wurde die Lösung mit Kaliumjodidlösung versetzt, wobei sich eine etwa noch vorhandene Spur Brom durch Jodausscheidung zu erkennen gibt, die durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Thiosulfat reduziert wird. Hierauf wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und das ausgeschiedene Jod durch  $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert.

Diese Analysenmethode ergab nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die Titrationsen mit  $\frac{n}{10}$ - und nicht mit  $\frac{n}{100}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ausgeführt wurden, da bei der Bromtitration mit  $\frac{n}{100}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  der Umschlag von gelb in farblos sehr unscharf ist. Dementsprechend bedurfte die bei der Jodatreaktion verwendete Versuchsanordnung einer Modifikation in der Art, daß jeweils entsprechend große Mengen an Bromat zur Bestimmung gelangten. Mit Rücksicht darauf wurden die Versuche wie folgt ausgeführt: In zirka  $300\text{ cm}^3$  fassenden Kölbchen wurden die einzelnen Lösungen zu einem Gesamtvolumen von  $100\text{ cm}^3$  gemischt, und zwar stets so, daß zunächst nur die Essigsäure, die Nitritlösung und das nötige Wasser hineingegeben wurden, worauf der Kolben zur Erzielung des Temperatenausgleiches in den auf  $21^\circ$  angewärmten Thermostaten gestellt wurde. Nach einer Viertelstunde wurde die Kaliumbromatlösung rasch zufließen gelassen und dieser Moment zum Ausgangspunkt der Zeitbestimmung gewählt. Nach einer entsprechenden Zeit wurde der Kolbeninhalt mit so viel Natronlauge versetzt, daß etwa  $75\%$  der Essigsäure neutralisiert wurden und dadurch die Reaktion zum Stillstand gebracht. Hierauf wurde das Bromat in oben angegebener Weise bestimmt.

Das Verfahren erforderte demnach für jede einzelne Bestimmung die Herstellung einer eigenen Mischung. Trotz dieser etwas komplizierten Arbeitsweise stimmten die Resultate der einzelnen Versuchsreihen untereinander gut überein.

### Ordnung der Reaktion.

In Analogie zur Jodatreaktion konnte auch bei der Bromat-Nitritreaktion eine katalytische Beeinflussung der Reaktion durch ein Reaktionsprodukt, in diesem Falle also, entsprechend

der oben angegebenen Reaktionsgleichung 1, durch Bromionen erwartet werden.

Um festzustellen, ob dies tatsächlich der Fall sei, wurde der in Tabelle 1 wiedergegebene Versuch mit äquivalenten Mengen Bromat und Nitrit angestellt. Was die Bezeichnungen in dieser wie in allen folgenden Tabellen betrifft, so sind am Kopf der Tabelle die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe in Grammäquivalenten pro Liter angegeben, wobei als Einheiten gewählt wurden: 1  $\text{KBrO}_3$ , 3  $\text{KNO}_2$ , 1  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

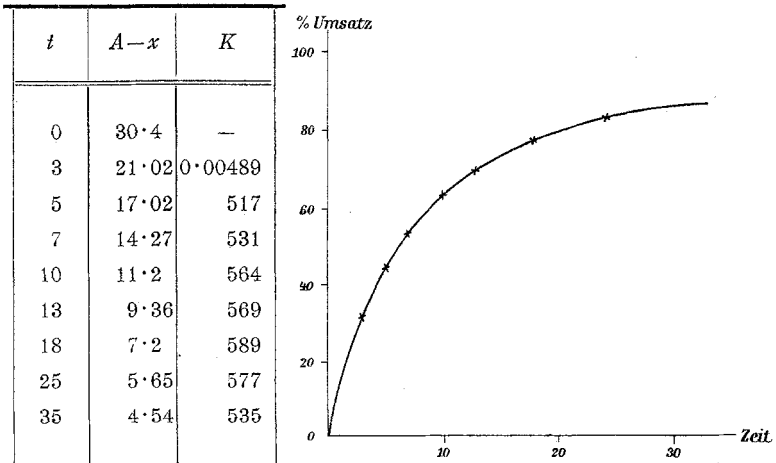
Die Zeiten sind in Minuten angegeben, unter  $A-x$  sind die bei der Titration verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eingetragen.

Tabelle 1.

$\text{KBrO}_3$ : 0·005

$\text{KNO}_2$ : 0·005

$\text{CH}_3\text{COOH}$ : 2



Der Reaktionsverlauf ist in der Figur graphisch dargestellt mit den Zeiten als Abszissen und den prozentisch umgesetzten Mengen als Ordinaten. Wie die graphische Darstellung zeigt, besitzt die Reaktionskurve nicht den für die katalytische Beeinflussung durch ein Reaktionsprodukt charakteristischen Wendepunkt. Trotzdem konnte eine, wenn auch geringe

Beschleunigung durch Bromionen erwartet werden, da die für eine Reaktion zweiter Ordnung nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{tA} \cdot \frac{x}{A-x}$$

berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten einen ausgesprochen steigenden Gang zeigen (Tabelle 1, Rubrik *K*). In Hinblick auf diese Möglichkeit wurden die in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellten Versuche ausgeführt, bei denen dem wie bei Versuch 1 zusammengesetzten Reaktionsgemisch 0·005, respektive 0·01 g-Äquivalenten Kaliumbromid zugesetzt wurden.

Tabelle 2.

KBrO <sub>3</sub> :	0·005
KNO <sub>2</sub> :	0·005
CH <sub>3</sub> COOH:	2
KBr:	0·005

Tabelle 3.

KBrO <sub>3</sub> :	0·005
KNO <sub>2</sub> :	0·005
CH <sub>3</sub> COOH:	2
KBr:	0·01

<i>t</i>	<i>A-x</i>
0	30·4
3	21·2
5	17·4
7	13·9
10	11·3
13	9·25
18	7·3
25	5·76
35	4·65

<i>t</i>	<i>A-x</i>
0	30·4
3	21·1
5	17·05
7	14·3
10	11·36
13	9·4
18	7·32
25	5·87
35	4·82

Die Versuche zeigen, daß durch den Kaliumbromidzusatz gar keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, denn die zu gleichen Zeiten gehörigen Kubikzentimeter Thiosulfat decken sich innerhalb der Fehlergrenzen vollständig mit den bei Versuch 1 gefundenen Werten.

Eine katalytische Beeinflussung der Reaktion findet somit nicht statt. Aus dem Verhalten der Geschwindigkeitskoeffizienten mußte jedoch geschlossen werden, daß der Reaktionsverlauf irgend einer Störung unterliegt. Um nun die Ordnung der Reaktion einwandfrei feststellen zu können, wurde dieselbe für jeden der beiden reagierenden Stoffe gesondert bestimmt. Hierzu diente die bekannte, von van 't Hoff<sup>1</sup> vorgeschlagene Methode. Diese Methode beruht darauf, daß zwei Versuche angestellt werden, bei denen unter Gleichhaltung aller sonstigen Bedingungen nur die Anfangskonzentration eines reagierenden Stoffes abgeändert wird. Bezeichnet man die Anfangskonzentrationen dieses Stoffes mit  $c_1$ , respektive  $c_2$ , so ergibt sich die Ordnung der Reaktion in bezug auf diesen Stoff durch die Gleichung:

$$n = \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log c_1 - \log c_2}.$$

$G_1$  und  $G_2$  bedeuten die Anfangsgeschwindigkeiten, die angenähert durch Division der Konzentrationsänderung durch die Zeit erhalten werden.

Nach diesem Verfahren ergab sich die Ordnung der Reaktion in bezug auf Bromat aus folgenden Versuchen:

KNO <sub>2</sub> : 0·005			CH <sub>3</sub> COOH: 2		
$t_1$	$c_1$ (KBrO <sub>3</sub> )	$G_1$	$t_2$	$c_2$ (KBrO <sub>3</sub> )	$G_2$
0	0·01	0·00107	0	0·005	0·00052
2	0·00787		3	0·00344	

$$n = 1·04.$$

KNO <sub>2</sub> : 0·02			CH <sub>3</sub> COOH: 2		
$t_1$	$c_1$ (KBrO <sub>3</sub> )	$G_1$	$t_2$	$c_2$ (KBrO <sub>3</sub> )	$G_2$
0	0·01	0·00124	0	0·005	0·000605
2	0·00753		2	0·00379	

$$n = 1·03.$$

<sup>1</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., p. 532.



Die Reaktion ist demnach bezüglich des Bromates erster Ordnung. Analoge Versuche ergaben für die Reaktionsordnung bezüglich des Nitrits:

KBrO <sub>3</sub> : 0·005			CH <sub>3</sub> COOH: 2		
<i>t</i> <sub>1</sub>	<i>c</i> <sub>1</sub> (KNO <sub>2</sub> )	<i>G</i> <sub>1</sub>	<i>t</i> <sub>2</sub>	<i>c</i> <sub>2</sub> (KNO <sub>2</sub> )	<i>G</i> <sub>2</sub>
0	0·01		0	0·005	
2	0·0088	0·00060	3	0·00344	0·00052

$n = 0·21.$

KBrO <sub>3</sub> : 0·01			CH <sub>3</sub> COOH: 2		
<i>t</i> <sub>1</sub>	<i>c</i> <sub>1</sub> (KNO <sub>2</sub> )	<i>G</i> <sub>1</sub>	<i>t</i> <sub>2</sub>	<i>c</i> <sub>2</sub> (KNO <sub>2</sub> )	<i>G</i> <sub>2</sub>
0	0·01		0	0·005	
2	0·00746	0·00127	2	0·00287	0·00107

$n = 0·25.$

Die Versuche ergeben also, daß die Reaktion bezüglich des Nitrits von abnorm niedriger Ordnung ist, womit das Ansteigen der Reaktionskoeffizienten zweiter Ordnung bei dem oben mitgeteilten Versuch ohne weiteres erklärt erscheint.

Noch auffallender wird das Verhalten des Nitrits, wenn man Versuche vergleicht, bei denen Bromat mit einem Überschuß an Nitrit zur Reaktion kommt. Es zeigt sich dann, daß eine Änderung der Nitritkonzentration ohne jeden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, daß die Reaktion also bezüglich des Nitrits nullter Ordnung ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt damit nur noch von der Bromatkonzentration ab. Da diese Abhängigkeit, wie oben festgestellt wurde, erster Ordnung ist, so müssen alle Versuchsreihen, bei denen Nitrit gegenüber dem Bromat im Überschuß angewendet wird, für die Koeffizienten erster Ordnung konstante Werte ergeben, und zwar müssen die Werte auch bei abgeänderter Nitritkonzentration numerisch gleich sein.

Diese merkwürdige Tatsache soll nachstehend an einigen Versuchen gezeigt werden. Die Reaktionskoeffizienten  $K$  sind in den Tabellen nach der Gleichung  $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$  berechnet, worin für  $A$  und  $A-x$  die entsprechende Anzahl Kubikzentimeter  $n/_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt wurde.

Tabelle 4.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·005  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·4	—
3	21·02	0·0534
5	17·02	504
7	14·27	469
10	11·2	434
13	9·36	393
18	7·2	348
25	5·65	292
35	4·54	236

Tabelle 5.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·01  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·4	—
2	23·1	0·0597
4	17·45	603
7	11·9	582
10	8·1	574
13	5·4	578
16	3·17	614
20	1·92	600
25	1·1	577
	Mittel . . . .	0·0591

Tabelle 6.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·4	—
2	23·0	0·0606
4	17·68	589
6	13·4	593
10	7·76	593
13	5·4	577
16	3·45	591
20	1·97	594
25	1·1	577
	Mittel . . . .	0·0590

Tabelle 7.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·03  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·3	—
2	22·9	0·0608
4	17·4	602
6	13·33	594
10	7·71	594
13	5·0	602
16	3·19	611
20	2·29	561
25	6·15	568
	Mittel . . . .	0·0592

Tabelle 8.

KBrO<sub>3</sub>: 0·01  
 KNO<sub>2</sub>: 0·005  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	60·8	—
2	47·87	0·0520
4	40·71	436
6	36·15	376
8	34·25	312
10	33·55	258
15	32·85	178
20	32·5	136

Tabelle 9.

KBrO<sub>3</sub>: 0·01  
 KNO<sub>2</sub>: 0·01  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	60·8	—
2	46·31	0·0591
4	35·59	581
6	28·1	559
8	23·15	524
10	18·77	511
13	14·1	488
16	12·4	432
20	10·1	390
25	9·29	326

Tabelle 10.

KBrO<sub>3</sub>: 0·01  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	60·6	—
2	45·8	0·0608
4	33·72	636
6	26·0	612
8	19·9	604
10	15·6	589
13	10·68	580
16	7·07	583
20	4·15	582
	Mittel . . . .	0·0599

Tabelle 11.

KBrO<sub>3</sub>: 0·01  
 KNO<sub>2</sub>: 0·04  
 CH<sub>3</sub>COOH: 2

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	60·6	—
2	45·66	0·0615
4	34·5	614
6	26·57	597
8	19·82	607
10	15·5	592
13	10·33	591
16	7·35	573
20	4·78	552
	Mittel . . . .	0·0593

Aus den Tabellen ist das oben Gesagte ohne weiteres ersichtlich. Die Versuche 4, 8, 9, bei denen das Verhältnis der Nitrit- zur Bromatkonzentration gleich oder kleiner als eins ist, ergeben für  $K$  keine konstanten, sondern abnehmende Werte, ein Zeichen, daß hier die Nitritkonzentration einen, wenn auch geringen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat. Alle Versuche jedoch, bei denen ein Nitritüberschuß angewendet wurde (Tabelle 5, 6, 7, 10, 11), zeigen eine gute Konstanz der  $K$ -Werte und ist auch die Übereinstimmung der Mittelwerte derselben bei den mit ungleicher Nitritkonzentration ausgeführten Versuchen eine sehr befriedigende.

Daß das abnormale Verhalten des Nitrits nicht etwa ein zufälliges, durch die Art der Versuchsanordnung bedingtes ist, soll nachstehend an zwei Versuchen gezeigt werden, die unter ganz anderen Bedingungen ausgeführt wurden. Bei diesen Versuchen wurde nicht Essigsäure, sondern Schwefelsäure zum Ansäuern benützt. Das Reaktionsvolumen betrug  $500\text{ cm}^3$ . Wie früher wurde zunächst das Nitrit-Säure-Wassergemisch eine Viertelstunde lang im Thermostaten ( $21^\circ\text{ C.}$ ) stehen gelassen und hierauf die Reaktion durch Bromatzusatz eingeleitet. Die jeweilige Bromatkonzentration wurde in Proben von je  $25\text{ cm}^3$  ermittelt. Die einzelnen Proben wurden zur Oxydation des Nitrits mit Bromwasser versetzt, sodann ein Überschuß von Ammonacetat zugegeben und das Gemisch zur Vertreibung des Broms 5 Minuten lang gekocht. Dann wurde Jodkalium zugegeben, stark angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{100}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert.

Wie ersichtlich, zeigen diese Versuche dieselben Regelmäßigkeiten, die bei den oben mitgeteilten Versuchen beobachtet wurden. Bei äquivalenten Mengen Nitrit und Bromat (Tabelle 12) macht sich noch ein Einfluß der Nitritkonzentration geltend, weshalb die Reaktionskoeffizienten einen abnehmenden Gang zeigen. Bei Nitritüberschuß hingegen stimmen die Koeffizienten gut überein; das geringe Anwachsen derselben erklärt sich durch die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration während des Reaktionsverlaufes. Es wird nämlich durch die Reaktion aus der wenig dissoziierten salpetrigen Säure die starke Salpetersäure gebildet, was bei der niedrigen Gesamt-

Tabelle 12.

KBrO<sub>3</sub>: 0·001  
 KNO<sub>2</sub>: 0·001  
 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0·004

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	15·3	—
13	13·35	0·00455
26·5	11·9	412
40	10·52	407
54	9·5	383
69	8·17	395
85	7·15	388
105	6·42	359
125	5·62	348
159	4·63	326
180	4·5	295
200	3·8	302

Tabelle 13.

KBrO<sub>3</sub>: 0·001  
 KNO<sub>2</sub>: 0·002  
 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0·004

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	15·62	—
15	14·55	0·00205
30	13·45	217
50	12·92	(165)
70	11·18	208
90	10·05	213
110	9·00	218
130	7·98	224
150	7·28	221
170	6·6	220
190	5·8	227
210	5·15	229
	Mittel . . .	0·00218

säurekonzentration eine merkbare Vermehrung der Wasserstoffionen bedingen muß.

Im nächstfolgenden Abschnitt soll der Versuch gemacht werden, eine Erklärung für das Verhalten des Nitrits zu geben.

### Einfluß der Säurekonzentration.

Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Versuche ermittelt, bei denen unter Gleichhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen die Säurekonzentration abgeändert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 6, 14, 15, 16, 17 zusammengestellt.

Wie die Tabellen zeigen, wirkt die Säure außerordentlich stark beschleunigend auf die Reaktion. Einer Änderung der Säurekonzentration im Verhältnis 1:2:4:6:8 entspricht

Tabelle 14.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 0·5

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·3	—
10	23·4	0·0112
20	18·28	110
30	14·42	111
	Mittel . . .	0·0111

Tabelle 15.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 1

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·3	—
3	25·1	0·0272
6	21·03	264
10	16·5	264
15	11·97	269
20	8·91	266
25	6·63	264
30	5·52	247
35	4·31	242
	Mittel . . .	0·0261

Tabelle 16.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 3

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	30·1	—
2	18·0	0·112
4	10·75	112
6	6·93	106
8	4·28	106
10	2·85	102
13	1·22	107
16	0·75	100
	Mittel . . .	0·106

Tabelle 17.

KBrO<sub>3</sub>: 0·005  
 KNO<sub>2</sub>: 0·02  
 CH<sub>3</sub>COOH: 4

<i>t</i>	<i>A-x</i>	<i>K</i>
0	29·9	—
2	12·82	0·184
4	6·6	164
6	2·6	177
	Mittel . . .	0·175

nämlich eine Vergrößerung der Geschwindigkeit im Verhältnis  $1:2:3:5:3:9:5:15:8$ . Berücksichtigt man, daß die Essigsäure nur zu einem sehr geringen Betrage dissoziiert ist, so würde die beobachtete Beschleunigung einer Wirksamkeit der Wasserstoffionen in weit größerem als quadratischem Verhältnis entsprechen. Hierzu kommt noch, daß die durch die Säure bewirkte Beschleunigung eine Funktion der absoluten Konzentration der Säure ist. Die Versuche 14 und 15, die mit den Säurekonzentrationen 0·5 und 1 (Verhältnis 1:2) ausgeführt wurden, zeigen nämlich eine Erhöhung der Geschwindigkeit im Verhältnis  $1:2\cdot3$ , während die Versuche 6 und 17, welche Säurekonzentrationen von 2, respektive 4 g-Äquivalenten (ebenfalls Verhältnis 1:2) entsprechen, eine Erhöhung der Geschwindigkeit im Verhältnis 1:3 zeigen.

All diese Umstände machen es höchstwahrscheinlich, daß die beobachtete Beschleunigung nicht bloß auf die Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen ist.

Nun wäre es wohl denkbar, daß neben den Wasserstoffionen dem undissoziierten Molekül der Essigsäure oder den Acetationen ein abnorm großer katalytischer Einfluß zukomme. Zahlreiche Versuche ergaben jedoch, daß die Reaktion durch Zusatz von Natriumacetat stark verzögert, respektive ganz zum Stillstand gebracht werde.

Da also auch die letztere Vermutung nicht zutreffend ist, ist es naheliegend, die stark beschleunigende Wirkung der Essigsäure mit dem abnormen Verhalten des Nitrits in Zusammenhang zu bringen, was im folgenden Kapitel versucht werden soll.

### Reaktionsmechanismus.

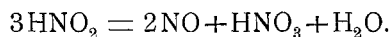
Die oben mitgeteilten Versuche haben ergeben, daß die Bromat-Nitritreaktion in bezug auf Bromat erster Ordnung, in bezug auf Nitrit hingegen, falls dieses im Überschuß vorhanden ist, nullter Ordnung ist. Der letztere Umstand, daß eine Reaktionskomponente ohne jeden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, ist höchst auffallend und steht scheinbar in direktem Widerspruch zu dem Massenwirkungsgesetz. Um diesen Widerspruch zu vermeiden, kann man nur annehmen,

daß das Nitrit an der zur Messung gelangten Reaktion unbeteiligt ist.

Ein ähnlicher Fall wurde von E. Abel<sup>1</sup> an der durch Molybdänsäure katalytisch abgelenkten  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion beobachtet, deren Geschwindigkeit von der Wasserstoffsuperoxydkonzentration unabhängig ist. Diese Erscheinung konnte E. Abel dadurch erklären, daß Wasserstoffsuperoxyd an der eigentlichen Thiosulfatreaktion nicht teilnehme. Es bildet vielmehr mit der als Katalysator zugesetzten Molybdänsäure unmeßbar rasch Perpolybdänsäure, die dann mit Natriumthiosulfat unter Sulfatbildung reagiert. Dem Wasserstoffsuperoxyd fällt also nur die Rolle zu, die durch die Reaktion verbrauchte Perpolybdänsäure rasch wieder zu ersetzen und deren Konzentration auf diese Art konstant zu halten.

In ähnlicher Weise läßt sich der Mechanismus der hier behandelten Reaktion klären. Der Umstand, daß die salpetrige Säure selbst an der Reaktion unbeteiligt ist, führt notwendigerweise zu dem Schluß, daß aus der salpetrigen Säure zunächst ein Stoff gebildet wird, dessen Konzentration unabhängig von der Nitritmenge stets die gleiche sein muß und der dann mit Bromsäure in Reaktion tritt. Als solcher Stoff kann unter den gegebenen Bedingungen nur das Stickoxyd in Betracht kommen. Durch diese Annahme lassen sich alle experimentell gefundenen Tatsachen in sehr befriedigender Weise wie folgt erklären:

Freie salpetrige Säure zerfällt in Lösung bekanntlich nach der Gleichung:



Falls eine genügende Menge Stickoxyd gebildet wird, damit sich die Lösung mit demselben sättigen kann, so ist seine Konzentration in der Lösung stets die gleiche, unabhängig davon, wieviel salpetrige Säure im ganzen vorhanden ist.

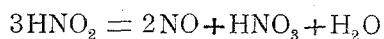
Ein gewisses Minimum an salpetriger Säure ist hierzu allerdings erforderlich, doch ist dieses entsprechend der

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34 (1913), 425.



geringen Löslichkeit des Stickoxydes sehr gering und wurde bei allen Versuchen weitaus überschritten.

Durch die Reaktion mit Bromsäure wird nun Stickoxyd verbraucht und dieses muß, damit die Reaktionsgeschwindigkeit unbeeinflusst bleibt, durch die vorhandene salpetrige Säure so rasch regeneriert werden, daß die Lösung in jedem Moment als praktisch gesättigt angesehen werden kann. Daß diese Bedingung bei den mit Nitritüberschuß angestellten Versuchen erfüllt ist, ergibt sich aus folgendem: Die Zersetzung der salpetrigen Säure nach der Gleichung:



ist ein wahrer Dissoziationsvorgang, dessen Geschwindigkeit durch die Tension des in der Lösung vorhandenen Stickoxydes bestimmt wird.<sup>1</sup> Wird das Stickoxyd aus der Lösung entfernt, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend zu, so daß der ursprüngliche Zustand, die Sättigung der Lösung mit Stickoxyd, rasch wieder hergestellt sein muß. Daß die Lösungen bei den hierhergehörenden Versuchen dauernd mit Stickoxyd gesättigt blieben, ergibt sich übrigens auch daraus, daß über der Flüssigkeit stets eine Schichte Stickoxyd-, respektive Stickstoffdioxidgas angesammelt war.

Die Annahme, daß das Stickoxyd der mit Bromsäure reagierende Stoff ist, erklärt demnach zwanglos die Indifferenz der salpetrigen Säure bei den mit Nitritüberschuß angestellten Versuchen.

Daß äquivalente und kleinere Mengen Nitrit die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Maße beeinflussen, ist nach dieser Auffassung auch ohne weiteres verständlich. Die Anfangsgeschwindigkeit muß bei diesen Versuchen die gleiche sein wie bei Nitritüberschuß, da die Lösung von vornherein mit Stickoxyd gesättigt ist. Dies ist bei den Versuchen 4, 8, 9 tatsächlich annähernd der Fall, indem der Wert der Reaktionskoeffizienten zu Beginn der Reaktion nahe bei 0·059 liegt.<sup>2</sup> Mit

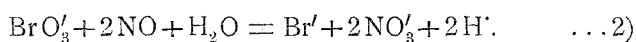
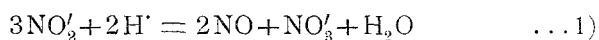
<sup>1</sup> Siehe unter anderen C. Montemartini, J. B. 1890, 65.

<sup>2</sup> Der Versuch 12 ist diesbezüglich mit dem Versuch 13 nicht vergleichbar, weil die Wasserstoffionenkonzentration bei beiden Versuchen nicht die gleiche ist.

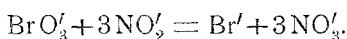
dem Fortschritt der Reaktion nimmt die Gesamtkonzentration der salpetrigen Säure jedoch sehr rasch ab, und zwar um so rascher, je weniger Nitrit im Verhältnis zum Bromat angewendet wurde. Dementsprechend wird die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure sehr verringert und die zur Sättigung der Lösung notwendige Stickoxydmenge immer langsamer gebildet. Die Folge hiervon muß eine entsprechende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Was nun die stark beschleunigende Wirkung der Essigsäure betrifft, so kann diese so erklärt werden, daß mit der Erhöhung der Säurekonzentration eine Erhöhung der Stickoxydkonzentration parallel geht, indem des Stickoxyd in stärkerer Essigsäure zunehmend leichter löslich würde. Die Folge der höheren Stickoxydkonzentration muß eine entsprechende Beschleunigung der Reaktion sein, die sich zu der normalen, durch Wasserstoffionen bedingten Beschleunigung addiert.

Nach dem Gesagten wird man also den Verlauf der Bromat-Nitritreaktion so zu deuten haben, daß zunächst aus der salpetrigen Säure Stickoxyd gebildet wird und dieses erst mit der Bromsäure reagiert. Diese beiden Vorgänge entsprechen den Gleichungen



Die beiden Gleichungen ergeben durch Summierung die oben für die Wechselwirkung zwischen Bromat und Nitrit angegebene Gleichung:

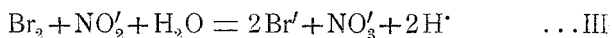
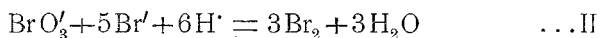
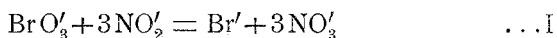


Um den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes zu erbringen, soll die Kinetik der Reaktion 2 durch demnächst in Angriff zu nehmende Versuche untersucht werden.

Die in dieser und der vorhergehenden Arbeit mitgeteilten Versuche haben ergeben, daß zwischen dem Verhalten der Jodsäure und der Bromsäure gegenüber salpetriger Säure ein fundamentaler Unterschied besteht. Dieser Unterschied äußert sich nicht nur in der weit größeren Reaktionsfähigkeit der Bromsäure, sondern viel tiefgreifender in dem vollständig abweichenden Verlauf und Mechanismus der beiden Reaktionen.

### Zusammenfassung.

Der Gesamtverlauf der Bromat-Nitritreaktion wird durch die Gleichungen:



wiedergegeben.

Die Kinetik der Reaktion I wurde untersucht.

Die Reaktion ist bezüglich des Bromates erster Ordnung.

Von der Nitritkonzentration wird die Reaktionsgeschwindigkeit in nur sehr geringem Maße beeinflusst und auch nur dann, wenn das Konzentrationsverhältnis von Bromat zu Nitrit größer oder gleich eins ist. Bei Nitritüberschuß ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Nitritkonzentration vollständig unabhängig; die Reaktion folgt dann den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung.

Durch Essigsäure wird die Reaktion sehr stark beschleunigt.

Das Verhalten des Nitrits und der Essigsäure konnte damit erklärt werden, daß die gemessene Reaktion einer Wechselwirkung von Bromsäure und Stickoxyd entspricht, bei der die salpetrige Säure nur insofern beteiligt ist, als sie

das Reservoir zur Nachlieferung des durch die Reaktion verbrauchten Stickoxydes bildet.

Die gemessene Reaktion I zerfällt darnach in die beiden Teilreaktionen:

