

Kinetische Untersuchung von Reaktionen der salpetrigen Säure, insbesondere mit Halogensauerstoffsäuren

Von

Albin Kurtenacker

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1920)

Vor mehreren Jahren¹ habe ich die Reduktion von Jodsäure und Bromsäure durch salpetrige Säure kinetisch verfolgt und dabei festgestellt, daß die beiden Reaktionen einen ganz abweichenden Verlauf nehmen. Besonders der Verlauf der Bromsäurereaktion ist auffallend. Ihre Geschwindigkeit ist nämlich von der Nitritkonzentration ganz unabhängig. Um diese Tatsache mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen, wurde angenommen, daß nicht die salpetrige Säure selbst mit Bromsäure reagiert, sondern deren gasförmiges Zersetzungsprodukt, das Stickoxyd, das in der Lösung stets die gleiche Konzentration hat, gleichgültig ob viel oder wenig salpetrige Säure vorhanden ist; die Menge der salpetrigen Säure muß nur zur Bildung von so viel Stickstoff hinreichen, daß die Lösung mit diesem Gas stets gesättigt bleibt.

Die Geschwindigkeit der Jodatreaktion ändert sich in normaler Weise mit der Nitritkonzentration.

¹ Monatsh. 35 (1914), 407, 925; 36 (1915), 451.

Die bisherigen Versuche wurden nun auf andere Oxydationsmittel ausgedehnt, um festzustellen, ob der charakteristische Reaktionsverlauf auf die Bromatreaktion allein beschränkt ist oder ob andere Stoffe ähnlich reagieren, woraus sich möglicherweise gewisse Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen. Es drängte sich nämlich die Vermutung auf, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen für die Art ihres Verlaufes maßgebend sei. Ähnliches hat A. Skrabal¹ für andere Reaktionen gefunden und darauf ein allgemeingültiges Gesetz, das »Reguliergegesetz«, begründet. In unserem Falle besteht zwischen der Geschwindigkeit der Jodat- und der Bromatreaktion ein sehr großer Unterschied; die Bromatreaktion verläuft je nach den Umständen hundert- und mehrmal rascher als die Jodatreaktion. Wenn also die Geschwindigkeit einen maßgebenden Einfluß auf den Reaktionsmechanismus ausübt, so sollte man annehmen, daß auch andere rasch verlaufende Reaktionen die für die Bromatreaktion festgestellte Unabhängigkeit von der Nitritkonzentration aufweisen. Die unten mitzuteilenden Versuche werden jedoch zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Keines der untersuchten Oxydationsmittel — die Versuche erstreckten sich auf Chlorsäure, Chromsäure und Permangansäure — reagiert mit salpetriger Säure in derselben Art wie Bromsäure; insbesondere gilt dies auch für Permangansäure, deren Oxydationsgeschwindigkeit die der Bromsäure um ein Vielfaches übertrifft.

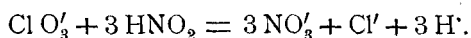
Diese Art des Reaktionsverlaufes ist also eine Eigentümlichkeit der Bromsäure.

Außer der Klärung der obigen Frage hatten die Versuche noch ein bemerkenswertes Ergebnis. Es wurde nämlich gefunden, daß jede der drei Halogensauerstoffsäuren nach einem Geschwindigkeitsgesetz reagiert, das mit keinem der beiden anderen übereinstimmt. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist, wie unten gezeigt werden soll, vorläufig nicht befriedigend zu erklären. Die Ausführung vergleichender Versuche mit anderen Reduktionsmitteln wird zeigen müssen, ob der angegebenen Tatsache allgemeinere Bedeutung zukommt.

¹ Monatsh., 32 (1911), 894; siehe auch A. Skrabal und S. R. Webersch, Monatsh., 36 (1915), 230.

Chlorsäurereaktion.

Chlorsäure wird durch überschüssige salpetrige Säure zu Chlorion reduziert nach einer Gleichung, die der Bromsäurereaktion analog ist:



Die Versuche zur Messung des Reaktionsverlaufes wurden ausgeführt mit Lösungen von Kaliumchlorat und Natriumnitrit. Zum Ansäuern wurden Lösungen von Kaliumbisulfat verwendet, da diese, selbst in starkem Überschuß zugesetzt, zur Messung geeignete Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben. Um Störungen des Reaktionsverlaufes infolge Änderung der Wasserstoffionenkonzentration zu vermeiden, wurde stets ein Vielfaches an Kaliumbisulfat gegenüber Chlorat und Nitrit angewendet.

Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 20° C. ausgeführt; das Gesamtflüssigkeitsvolumen betrug stets 500 cm^3 . Die Durchführung eines Versuches gestaltete sich folgendermaßen: In einen Literkolben wurde zunächst so viel Wasser gegeben, als zur Erreichung eines Gesamtvolumens von 500 cm^3 notwendig war, hierauf wurde eine gemessene Menge Bisulfatlösung und schließlich die Nitritlösung hineinpipettiert. Wie bei den entsprechenden Versuchen mit Jodat und Bromat wurde die Lösung nach dem Durchmischen eine gewisse Zeit, hier 15 Minuten, im Thermostaten sich selbst überlassen, da der Wirkungswert der salpetrigen Säure knapp nach Herstellung der Lösung am raschesten und unregelmäßigsten abnimmt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Kaliumchloratlösung rasch zufließen gelassen und dadurch die Reaktion in Gang gesetzt. In geeigneten Zeiträumen (meist von 2 zu 2 Minuten) wurden mit einer rasch ablaufenden Pipette Proben entnommen und in Lauge von solcher Konzentration fließen gelassen, daß nahezu die ganze Säure neutralisiert wurde. Hierdurch wird die Reaktion momentan zum Stillstand gebracht. In den einzelnen Proben wurde nun das jeweils noch vorhandene Chlorat bestimmt. Hierzu wurde zunächst die

salpetrige Säure durch längeres Kochen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zerstört, dann wurde eine gemessene Menge mit Schwefelsäure angesäuerter Ferrosulfatlösung zugegeben und nach 10 Minuten langem Kochen der Überschuß an Ferrosalz mit zehntelnormaler Permanganatlösung unter Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäure titriert. Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Kaliumchlorat unter denselben Bedingungen festgestellt.

Wie bei den Versuchen mit Jodat war auch hier der Umstand zu berücksichtigen, daß die Lösungen von salpetriger Säure während der Versuchsdauer an Wirkungswert einbüßen. Zur Feststellung der jeweiligen Konzentration der salpetrigen Säure wurden Lösungen von Natriumnitrit und Kaliumbisulfat wie oben angegeben zu 500 cm^3 verdünnt; nach 15 Minuten langem Stehen im Thermostaten wurde eine Probe entnommen, in der die salpetrige Säure mit Permanganat titriert wurde. Von 5 zu 5 Minuten wurde die Bestimmung in weiteren Proben wiederholt.

Es ergab sich, daß Lösungen mit einem Gehalt von $0\cdot0113$ und $0\cdot0227 \text{ g-Äquival. } [3 \text{ NaNO}_2]$ innerhalb 15 Minuten ihren Titer nicht änderten.

Der Wirkungswert einer Lösung von $0\cdot0336 \text{ g-Äquival.}$ sinkt nach 15 Minuten nahezu linear auf $0\cdot0327$ und der einer Lösung von $0\cdot0438$ in der gleichen Zeit auf $0\cdot0421 \text{ g-Äquival.}$ Bei Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in den folgenden Versuchen wurden die jeweiligen Konzentrationen an salpetriger Säure aus diesen Versuchen durch Interpolation bestimmt.

Versuchsergebnisse.

Die Resultate der einzelnen Versuche sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt. Die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind in analogen Einheiten angegeben wie in den früheren Abhandlungen, nämlich Kaliumchlorat und Kaliumbisulfat in Grammformelgewichten und Natriumnitrit in dreifachem Grammformelgewicht. Sämtliche Konzentrationen sind auf ein Liter bezogen. Am Kopf der Tabellen sind die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe verzeichnet, wobei als Anfangskonzentration der salpetrigen Säure der Titrations-

wert 15 Minuten nach Herstellung der Lösung gilt. Die erste Rubrik der Tabellen enthält die Zeiten in Minuten, die zweite die zugehörigen Chloratkonzentrationen, die dritte die Konzentrationen an salpetriger Säure und die letzte schließlich die Geschwindigkeitskoeffizienten, welche nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{0.4343(A-B)t} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$$

berechnet wurden, also unter der Voraussetzung, daß die Reaktion zweiter Ordnung sei.

Tabelle 1.

KClO₃: 0.005; 3 HNO₂: 0.0227;
KHSO₄: 0.850

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0.00500	0.0227	—
2	322	209	10.2
4	218	198	9.9
6	145	191	10.1
8	097	186	10.2
10	069	183	10.1
12	050	182	9.8
14	036	180	9.7
Mittel			10.0

Tabelle 2.

KClO₃: 0.01; 3 HNO₂: 0.0227;
KHSO₄: 0.850

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0.01000	0.0227	—
2	658	192	10.1
4	453	172	10.2
6	316	158	10.4
8	227	149	10.5
10	166	143	10.6
12	123	139	10.6
Mittel			10.4

Tabelle 3.

KClO₃: 0.02; 3 HNO₂: 0.0227;
KHSO₄: 0.850

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0.02000	0.0226	—
2	1391	165	(9.4)
4	1018	128	10.1
6	783	104	10.5
8	630	089	10.8
10	518	078	11.0
12	444	070	10.8
Mittel			10.6

Tabelle 4.

KClO₃: 0.01; 3 HNO₂: 0.0113;
KHSO₄: 0.850

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0.01000	0.0113	—
2	792	924	11.4
4	663	795	10.9
6	560	692	11.1
8	482	614	11.2
10	418	550	11.4
12	376	508	11.2
14	335	467	11.3
Mittel			11.2

Tabelle 5.

KClO₃: 0·01; 3 HNO₂: 0·0336;
KHSO₄: 0·850

<i>t</i>	[HCl O ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0·01000	0·0336	—
2	552	290	9·5
4	319	265	9·6
6	193	252	9·6
8	121	243	9·5
10	073	237	9·7
12	043	233	9·9
Mittel			9·6

Tabelle 6.

KClO₃: 0·01; 3 HNO₂: 0·0438;
KHSO₄: 0·850

<i>t</i>	[HCl O ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0·01000	0·0438	—
2	486	385	8·7
4	243	358	9·0
6	127	344	9·0
8	066	336	9·1
10	037	331	8·9
Mittel			9·0

Bei den Versuchen Tabelle 1 bis 3 wurde unter Gleichhaltung der sonstigen Umstände bloß die Chloratkonzentration variiert, bei den Versuchen Tabelle 4, 2, 5, 6 wiederum bloß die Nitritkonzentration.

Die *K*-Werte zeigen innerhalb der einzelnen Versuche hinreichende Konstanz. Der schwach steigende Gang bei manchen Versuchen dürfte auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Konzentration der salpetrigen Säure zurückzuführen sein, welche ja schon durch stärkeres Umschütteln u. dgl. beeinflusst werden kann. Die Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten ist jedoch kein hinreichendes Kriterium dafür, daß die Reaktion tatsächlich zweiter Ordnung sei; vielmehr müssen die Koeffizienten von Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen den gleichen Wert haben.¹ Für die Versuche mit gleicher Nitritkonzentration (Tabelle 1 bis 3) trifft dies innerhalb der Fehlergrenzen zu. Mit steigender Nitritkonzentration (Tabelle 4, 2, 5, 6) nehmen jedoch die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten ab, und zwar um zirka 20%, wenn die Nitritkonzentration auf das Vierfache erhöht wird. Diese Abnahme ist zum großen Teil erklärlich, da mit steigendem Nitritzusatz die wirksame Säurekonzentration sinkt, indem sich durch Wechselwirkung zwischen

¹ Siehe u. a. Noyes, Z. phys. Chem., 18, 118.

Natriumnitrit und Kaliumbisulfat die fast undissoziierte salpetrige Säure bildet. Wird deren Dissoziation vernachlässigt, so beträgt die Verminderung des Säuregehaltes bei Versuch 6 gegenüber Versuch 4 etwa 14%.¹ Da Säure die Reaktion, wie unten gezeigt wird, proportional ihrer Konzentration beschleunigt, so muß die Abnahme der Säurekonzentration um 14% eine Geschwindigkeitsabnahme um etwa den gleichen Betrag bedingen.

Abgesehen von einem kleinen Rest von 6% ergibt sich also auch hier Übereinstimmung mit der Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung und es kann als vorläufiges Ergebnis festgestellt werden, daß die Reaktion, von der Säurewirkung abgesehen, zweiter Ordnung ist, das heißt, daß ihre Geschwindigkeit proportional ist der Konzentration an Chlorsäure und an salpetriger Säure.²

Weitere Versuche wurden ausgeführt, um das Gesetz der Säurewirkung aufzufinden. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 7, 4, 8, 9 zusammengestellt.

Aus den Werten der Koeffizienten ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wächst als die Säurekonzentration. Vergleicht man aber die Säurekonzentration nicht mit der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern mit deren Beschleunigung, so ergibt sich eine sehr gute Proportionalität.

¹ Diese Zahl wird gefunden, wenn man die tatsächlich verwendete Menge Natriumnitrit in *g*-Mol in Rechnung setzt und nicht die in den Tabellen angegebene Anfangskonzentration an salpetriger Säure. Diese ist stets etwas kleiner, da beim Ansäuern der Natriumnitritlösung und Umschütteln Zersetzung von salpetriger Säure eintritt. Versuch 4 wurde mit 0·036 *g*-Mol Natriumnitrit, Versuch 6 mit 0·144 *g*-Mol ausgeführt. Die Säurekonzentration beträgt also im ersten Fall $0·850 - 0·036 = 0·814$ *g*-Mol, im zweiten Fall $0·850 - 0·144 = 0·706$ *g*-Mol, der Unterschied also etwa 14%.

² Es mag eine gewisse Regelmäßigkeit in der Änderung des *K*-Wertes auffallen, nämlich ein Ansteigen um etwa 6% bei Erhöhung der Chloratkonzentration auf das Vierfache und ein Abnehmen um den gleichen Betrag bei Erhöhung der Nitritkonzentration auf das Vierfache. Ich möchte es unterlassen, Schlüsse auf die Ursache dieser Gesetzmäßigkeit zu ziehen, hauptsächlich weil die *K*-Werte schon innerhalb der einzelnen Versuchsreihen Schwankungen im gleichen Betrage aufweisen.

Tabelle 7.

KClO₃: 0·01; 3 HNO₂: 0·0113;
KHSO₄: 0·425

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0·01000	0·0113	—
3	831	961	6·1
6	708	838	6·2
9	602	732	6·2
12	525	655	6·3
15	463*	593	6·4
18	413	543	6·5
21	372	502	6·5
Mittel			6·3

Tabelle 8.

KClO₃: 0·01; 3 HNO₂: 0·0113;
KHSO₄: 1·275

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0·01000	0·0113	—
2	731	861	16·2
4	575	705	15·6
6	466	595	15·9
8	384	514	16·4
10	327	457	16·3
12	282	412	16·5
14	245	375	16·6
Mittel			16·3

Tabelle 9.

KClO₃: 0·01; 3 HNO₂: 0·0113;
KHSO₄: 1·700

<i>t</i>	[HClO ₃]	[3 HNO ₂]	<i>K</i>
0	0·01000	0·0113	—
2	678	808	20·4
4	499	629	21·0
6	390	520	21·3
10	260	390	21·7
12	222	352	21·8
14	188	318	22·3
Mittel			21·4

Bezeichnet man mit K_1 und S_1 die Geschwindigkeitskonstante und die Säurekonzentration bei einem Versuche mit K_n und S_n die entsprechenden Größen anderer Versuche, so besteht die Beziehung

$$C = \frac{K_n - K_1}{S_n - S_1},$$

worin C die Beschleunigungskonstante bedeutet.¹ Ist die Reaktionsbeschleunigung tatsächlich proportional der Säure-

¹ Noyes, Z. phys. Chem., 19, 604.

konzentration, so muß C , aus Versuchen mit wechselnder Säurekonzentration berechnet, einen konstanten Wert haben. Tabelle 10 zeigt, daß dies zutrifft.

Tabelle 10.

Nr.	S	K	C
7	0·425	6·3	—
4	0·850	11·2	11·5
8	1·275	16·3	11·8
9	1·700	21·4	11·8

Reaktionsmechanismus.

Auf Grund der vorstehenden Versuche lautet die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung der Chloratnitritreaktion:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2(S)] (\text{Cl O}_3') (\text{HNO}_2),$$

worin mit K_1 der Geschwindigkeitskoeffizient der unbeschleunigten Reaktion, mit K_2 der Beschleunigungskoeffizient durch Säure und mit S die Säurekonzentration bezeichnet ist.

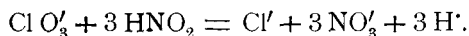
Die Form der Geschwindigkeitsgleichung verlangt, daß die Reaktion auch bei Abwesenheit fremder Säure vor sich gehe. Kaliumchlorat und Natriumnitrit (also Chlorat- und Nitrition) reagieren nun in neutraler Lösung gar nicht miteinander, wohl aber reagiert die nahezu undissoziierte freie salpetrige Säure. Daß das Eintreten der Reaktion hier nicht auf das Vorhandensein von Wasserstoffionen zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß die Reaktion auch bei Gegenwart von Natriumnitrit neben freier salpetriger Säure vor sich geht, in welcher Lösung Wasserstoffionen nur in verschwindend geringer Menge vorhanden sind. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß nicht das Nitrition, sondern das undissoziierte Molekül der salpetrigen Säure reagiert.

Die Chlorsäure ist in den angewandten Verdünnungen praktisch vollständig dissoziiert und es kann in Analogie zu

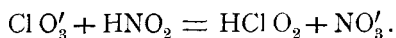
anderen Reduktionen der Chlorsäure angenommen werden, daß das Ion ClO'_3 an der Reaktion beteiligt ist.

Was die beschleunigende Wirkung des Kaliumbisulfats betrifft, so dürften hier nicht Wasserstoffionen allein, sondern auch die undissoziierten Moleküle oder vielleicht HSO'_4 -Ionen katalytisch wirksam sein.¹ Dies kann besonders aus dem Vergleich der Chloratreaktion mit der unten zu beschreibenden Chromatreaktion geschlossen werden. Bei der Chloratreaktion äußert sich die beschleunigende Wirkung des Kaliumbisulfats proportional der ersten Potenz seiner Konzentration, bei der Chromatreaktion proportional dem Quadrat der Konzentration. Zieht man nur die Wasserstoffionen als Katalysator in Betracht, so ist zu bedenken, daß deren Konzentration sich nicht proportional der Gesamtkonzentration des Kaliumbisulfats ändert, sondern viel schwächer. Unter der Annahme der angenäherten Gültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes für die hier angewendeten Konzentrationen ergibt sich eine rohe Proportionalität zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Wurzel aus der Kaliumbisulfatkonzentration. Die Wasserstoffionen müßten also die Chloratreaktion proportional dem Quadrat ihrer Konzentration beschleunigen und die Chromatreaktion proportional der vierten Potenz ihrer Konzentration. Eine derartig starke Wirksamkeit von Wasserstoffionen steht im Widerspruch zu allen bisherigen Erfahrungen, weshalb die Annahme, daß auch undissoziierte Moleküle oder HSO'_4 -Ionen an der Katalyse teilnehmen, große Wahrscheinlichkeit hat.

Aus der experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich, daß die Chloratreduktion durch salpetrige Säure stufenweise erfolgen muß. Die Gesamtreaktion entspricht der Gleichung:

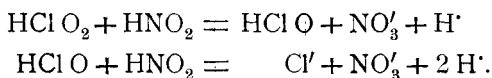


Diese Reaktion ist quadrimolekular. Der gemessene bimolekulare Vorgang ist höchstwahrscheinlich:



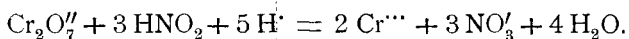
¹ Über katalytische Wirksamkeit undissoziierter Säuremoleküle siehe u. a. G. Woker, Die Katalyse, Bd. II/1, p. 282.

Die primäre Bildung von chloriger Säure bei der Reduktion von Chlorsäure wurde aus kinetischen Gründen auch bei anderen ähnlichen Reaktionen angenommen.¹ Die weitere Reduktion der chlorigen Säure muß entsprechend ihrer größeren Oxydationskraft unmeßbar rasch erfolgen, und zwar wahrscheinlich über unterchlorige Säure nach dem Schema:



Chromsäurereaktion.

Diese Reaktion entspricht der Gleichung:



Die kinetischen Versuche wurden analog den Versuchen zur Messung der Chloratnitritreaktion ausgeführt. Die jeweilig unzersetzt gebliebene Menge Chromsäure wurde nach dem Zerstören der salpetrigen Säure bestimmt durch Reduktion mit einer bekannten Menge Ferrosulfat in der Kälte und Rücktitration des Überschusses an Ferrosalz mit $\frac{1}{10}$ -KMnO₄-Lösung.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate von Versuchen zusammengestellt, die mit gleicher, überschüssiger Säurekonzentration, aber wechselnden Anfangskonzentrationen an Kaliumbichromat und Natriumnitrit ausgeführt wurden.

Die Konzentrationen an Bichromat sind in *g*-Molekülen pro Liter angegeben, die übrigen Einheiten sind dieselben wie bei der Chloratreaktion, ebenso ist die Anordnung der Tabellen die gleiche wie bei dieser Reaktion.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten *K* sind, soweit äquivalente Mengen an Chromat und salpetriger Säure verwendet wurden, berechnet nach der Gleichung: $K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} \right)$, bei nicht äquivalenten Mengen nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{0.4343(A-B)t} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)}.$$

¹ Liter. hierüber bei Bray, Z. anorg. Chem., 48 (1906), 247.

Tabelle 11.

$K_2Cr_2O_7$: 0·00517
 $3 HNO_3$: 0·00517
 $KHSO_4$: 0·844

t	$A-x$	K
0	0·00517	—
3	420	15·0
6	353	15·1
9	304	15·1
12	271	14·7
15	242	14·7
18	221	14·4
21	199	14·8
Mittel		14·8

Tabelle 12.

$K_2Cr_2O_7$: 0·01033
 $3 HNO_3$: 0·01033
 $KHSO_4$: 0·844

t	$A-x$	K
0	0·01033	—
2	0817	12·8
4	674	12·9
6	585	12·4
8	513	12·3
10	460	12·1
12	416	12·0
14	366	12·6
Mittel		12·4

Tabelle 13.

$K_2Cr_2O_7$: 0·02066
 $3 HNO_3$: 0·02066
 $KHSO_4$: 0·844

t	$A-x$	K
0	0·02066	—
2	1411	11·2
4	1081	11·0
6	866	11·2
8	726	11·2
10	625	11·2
12	545	11·2
14	479	11·4
Mittel		11·2

Tabelle 14.

$K_2Cr_2O_7$: 0·01
 $3 HNO_3$: 0·00513
 $KHSO_4$: 0·844

t	$H_2Cr_2O_7$	$3 HNO_3$	K
0	0·01000	0·00513	—
3	855	368	(12·0)
6	776	289	11·0
9	711	224	11·1
12	663	176	11·3
15	637	150	10·7
18	605	118	11·0
21	585	098	11·0
Mittel			11·0

Innerhalb der einzelnen Versuche zeigen die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten hinreichende Konstanz. Ihre Mittelwerte nehmen aber mit zunehmender Konzentration an Chromat und salpetriger Säure ab, und zwar bei Erhöhung der Konzentration jedes Bestandteils auf das Vierfache um etwa 24%. Dies mag wie bei der Chloratreaktion zum Teil

auf Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bei steigendem Zusatz an Natriumnitrit zurückgeführt werden (ausgenommen Versuch Tabelle 14). Außerdem ist hier aber auch zu berücksichtigen, daß die K -Werte bei Versuchen mit äquivalenten Mengen Chromat und Nitrit sehr empfindlich sind in bezug auf die richtige Bestimmung der Konzentration der salpetrigen Säure. Kleine Fehler, welche wegen der leichten Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure fast unvermeidlich sind, kommen drei- und mehrfach vergrößert in den Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten zum Vorschein.

Abgesehen von den durch Nebenursachen bedingten Abweichungen der Geschwindigkeitskoeffizienten ist die Reaktion demnach zweiter Ordnung.

Zur Feststellung der Säurewirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche ausgeführt, bei denen unter Gleichhaltung der sonstigen Umstände nur die Säurekonzentration variiert wurde. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 12 und 15 bis 17 zusammengestellt.

Tabelle 15.

$K_2Cr_2O_7$: 0·01033
 $3 HNO_2$: 0·01033
 $KHSO_4$: 0·422

t	$A-x$	K
0	0·01033	—
4	825	6·4
8	687	6·1
12	593	6·0
16	531	5·7
20	467	5·9
24	423	5·8
28	396	5·6
	Mittel	5·9

Tabelle 16.

$K_2Cr_2O_7$: 0·01033
 $3 HNO_2$: 0·01033
 $KHSO_4$: 1·266

t	$A-x$	K
0	0·01033	—
2	734	19·7
4	560	20·4
6	501	(17·1)
8	386	20·3
10	343	19·5
12	299	19·8
14	265	20·0
	Mittel	19·9

Tabelle 17.

$K_2Cr_2O_7$: 0·01033
 $3 HNO_2$: 0·01033
 $KHSO_4$: 1·688

t	$A-x$	K
0	0·01033	—
2	590	36·4
4	397	38·8
6	304	38·7
8	256	36·8
10	213	37·3
12	181	38·0
14	170	(35·2)
	Mittel	37·7

Wie bei der Chloratreaktion besteht auch hier keine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Säure-

konzentration. Dagegen erweist sich die Reaktionsbeschleunigung proportional dem Quadrat der Säurekonzentration, wie sich durch Berechnung der Beschleunigungskonstanten nach der Gleichung $C = \frac{K_n - K_1}{S_n^2 - S_1^2}$ zeigen läßt.

Tabelle 18.

Nr.	S	K	C
15	0·422	5·9	—
12	0·844	12·4	12·2
16	1·266	19·9	9·9
17	1·688	37·7	11·9

Die Übereinstimmung der C-Werte ist hinreichend.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß ich auch Versuche ausgeführt habe, bei denen Essigsäure statt Kaliumbisulfat zum Ansäuern verwendet wurde. Diese Versuche ergaben die gleiche Abhängigkeit der Reaktionsbeschleunigung von der Säurekonzentration. Ohne die Versuchsergebnisse vollständig wiederzugeben, soll in der folgenden Tabelle nur die Konstanz der Beschleunigungskoeffizienten C gezeigt werden. Zur Berechnung von C diene hier die Gleichung

$$C = \frac{\frac{1}{t_n} - \frac{1}{t_1}}{S_n^2 - S_1^2},$$

in welcher Gleichung mit t_n und t_1 die Zeiten bezeichnet sind, die zur Erreichung eines 25prozentigen Reaktionsumsatzes notwendig waren. Die reziproken Zeiten mußten hier als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, da die Versuche, wie gleich anzuführen sein wird, keine konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten ergaben.

¹ Siehe Noyes, Z. phys. Chem., 19, 604.

Tabelle 19.

 $K_2Cr_2O_7$: 0·02; 3 KNO_2 : 0·04

$C_2H_4O_2$	t	$C \cdot 10^3$
1·6	19·1	—
3·2	6·8	12·3
4·8	3·2	12·7

In den Tabellen 11 bis 17 sind nur Resultate von solchen Versuchen wiedergegeben, die mit äquivalenten Mengen Chromat und Nitrit ausgeführt wurden oder bei denen Chromat im Überschuß angewendet wurde. Diese Versuche zeigten Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung. Wendet man jedoch Nitrit im Überschuß gegenüber Chromat an, so verschwindet die Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten vollständig, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 20.

 $K_2Cr_2O_7$: 0·013 HNO_2 : 0·02052 $KHSO_4$: 0·844

t	$H_2Cr_2O_7$	3 HNO_2	K
0	0·01000	0·0205	—
2	573	163	15·4
4	354	141	15·7
6	219	127	16·5
8	134	119	17·4
10	81	113	18·3
12	46	110	19·4
14	32	108	19·0

Die K -Werte haben einen ausgesprochen steigenden Gang. Dasselbe Resultat ergaben mit wechselnden Nitritkonzentrationen ausgeführte Versuche, bei denen Essigsäure zum Ansäuern verwendet wurde. In den Tabellen 20 und 21

sind die bei zwei von diesen Versuchen gefundenen Zahlen zusammengestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde hier durch jodometrische Bestimmung der jeweiligen Chromatkonzentration kontrolliert.

Tabelle 21.

$K_2Cr_2O_7$: 0·02
 3 HNO_2 : 0·08
 CH_3COOH : 1·6

t	$H_2Cr_2O_7$	3 HNO_2	K
0	0·0200	0·0800	—
5	177	777	0·31
10	157	757	31
15	138	738	32
20	121	721	33
25	106	706	34
30	931	693	35
40	703	670	36
50	527	653	38
60	382	638	40
75	225	623	43
90	115	612	48

Tabelle 22.

$K_2Cr_2O_7$: 0·02
 3 HNO_2 : 0·16
 CH_3COOH : 1·6

t	$H_2Cr_2O_7$	3 HNO_2	K
0	0·0200	0·160	—
5	170	157	0·38
10	143	154	40
15	119	152	42
20	985	150	43
25	770	148	47
30	651	147	46
35	515	145	49
40	408	144	50
50	219	142	56

Reaktionsmechanismus.

Die Geschwindigkeitsgleichung der Chromatnitritreaktion hat nach obigen Versuchen folgende Form:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2(S)^2](H_2Cr_2O_7)(HNO_2).$$

Die Frage, ob an der Reaktion Ionen oder undissoziierte Moleküle teilnehmen, ist in gleicher Art wie bei der Chloratreaktion zu beantworten. Für die salpetrige Säure kann als sicher angenommen werden, daß sie in undissoziierter Form reagiert; auch die katalytische Wirkung fremder Säure (Kaliumbisulfat, Essigsäure) ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf Wasserstoffionen allein zurückzuführen.

Interessant sind bei der Chromatreaktion die Störungen, die beobachtet werden, wenn man salpetrige Säure gegenüber Chromsäure im Überschuß anwendet. Auf ihre Ursache kann durch Vergleich mit anderen bekannten Chromatreaktionen geschlossen werden.

Es wurde schon mehrfach beobachtet, daß sich der Verlauf von Chromatreduktionen nicht durch eine Gleichung erster oder höherer Ordnung ausdrücken läßt.¹ Wenn aber unter Anwendung der einfachen Integralgleichungen doch konstante Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden, so gilt dies meist nur für bestimmte Versuchsbedingungen. So fand N. R. Dhar² für die Reduktion mit Oxalsäure Konstanten der ersten Ordnung nur bei Anwendung eines großen Überschusses an Oxalsäure, während die Koeffizienten bei niedrigeren Oxalsäurekonzentrationen einen ausgesprochen abnehmenden Gang aufwiesen. Jabłczyński³ hingegen erhielt unter ähnlichen Bedingungen stark ansteigende Koeffizienten der ersten Ordnung. Mit diesen Unstimmigkeiten hängt es wahrscheinlich auch zusammen, daß verschiedene Forscher für ein und dieselbe Reaktion, nämlich die Jodidreaktion, ganz abweichende Reaktionsordnungen fanden.⁴ Als Erklärung für das komplizierte Verhalten der Chromsäure wird angenommen, daß der Abbau des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem stufenweise nach dem Schema: $\text{Cr}(\text{OH})_6 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_5 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ erfolgt.⁵ Die nach diesem Schema als Zwischenstufen auftretenden fünf- und vierwertigen Chromverbindungen sind ziemlich beständig, wie Jabłczyński⁶ aus seinen Versuchen mit Oxalsäure errechnete. Der Übergang von jeder Reaktionsstufe zur nächst

¹ Literatur hierüber bei Jabłczyński, Z. anorg. Chem., 60 (1908), 38.

² Ann. de Chim., XI (1919), 130.

³ L. c.

⁴ Siehe u. a. K. Seubert und J. Carstens, Z. anorg. Chem., 50 (1906), 53; Schükarew, Z. phys. Chem., 38 (1901), 353; De Lury, Journ. Phys. Chem., 7 (1903), 239; Goldblum und Frau L. Lew, Z. 1913, I, 596; Orlow, Z. 1913, II, 1009.

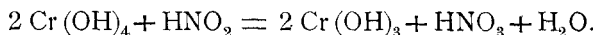
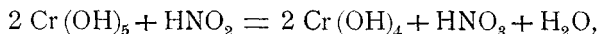
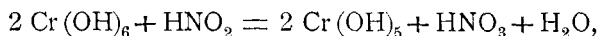
⁵ Bray, Z. phys. Chem., 54 (1906), 491; R. Luther und Rutter, Z. anorg. Chem., 54 (1907), 25.

⁶ L. c.

niedrigeren braucht also meßbare Zeit und man hat bei der Chromsäurereduktion drei meßbar langsam verlaufende Folge-reaktionen vor sich, die übereinandergelagert sind und deren Gesamtverlauf durch eine höchst verwickelte Geschwindigkeitsgleichung dargestellt wird.

Für die Nitritreaktion können wir einen ähnlichen stufenweisen Abbau annehmen, der die bei Überschuß an salpetriger Säure festgestellten Unstimmigkeiten hinreichend erklärt. Daß bei Anwendung äquivalenter oder kleinerer Nitritkonzentrationen gute Konstanten zweiter Ordnung erhalten wurden, dürfte wie bei den oben angeführten Reaktionen auf Kompensation mit anderen Nebenwirkungen zurückzuführen sein. Die sonst nicht erklärbare Abweichung der Mittelwerte der Konstanten einzelner Versuche (besonders Versuch 14) deutet auch darauf hin, daß hier Nebenreaktionen eine Rolle spielen.¹

Nach dem Gesagten gilt für die Chromatnitritreaktion folgendes Schema:



Sämtliche Oxydationsstufen des Chroms wurden hier als Orthohydroxyde geschrieben wegen der Unsicherheit über die Zusammensetzung und die Dissoziationsverhältnisse der Chromsäure und ihrer Abbauprodukte.

Permanganatreaktion.

Es wurden einige Versuche ausgeführt, um über die Geschwindigkeit dieser Reaktion im Vergleich zu den bisher untersuchten Reaktionen orientiert zu sein, sowie, um nachzusehen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit etwa wie bei der Bromatreaktion von der Nitritkonzentration unabhängig sei.

In ein auf weißer Unterlage stehendes Becherglas wurde so viel Wasser gegeben, daß nach Zusatz der Reaktionslösungen 200 cm^3 Flüssigkeit erhalten wurden. Dann wurden

¹ Ähnliches hat N. R. Dhar (l. c.) für die Chromsäurereduktion mit phosphoriger Säure gefunden.

gemessene Mengen Essigsäure und Kaliumnitritlösung hinzugefügt, ein Glasrührer in Betrieb gesetzt und Permanganatlösung aus einer rasch ablaufenden Pipette zufließen gelassen. Im Moment des Einlaufens wurde eine Sekundenuhr in Bewegung gesetzt und die zur Entfärbung der Lösung erforderliche Zeit gemessen.

Nachstehend die Resultate:

K Mn O ₄	C ₂ H ₄ O ₂	2·5 KNO ₂	Zeit in Sek.
0·0005	0·04	0·001	140
0·0005	0·04	0·002	40
0·0005	0·04	0·003	20

Die Reaktion verläuft demnach schon in großer Verdünnung sehr rasch. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit der Nitritkonzentration zu.

Vergleich der einzelnen Reaktionen.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der drei Halogensauerstoffsäuren miteinander. Hier zeigen sich, wie schon einleitend bemerkt wurde, tiefgreifende Unterschiede, die ihren Ausdruck in der Form der Geschwindigkeitsgleichungen finden.

Die Geschwindigkeitsgleichungen der drei Reaktionen lauten in der Reihenfolge Jod-, Brom- und Chlorsäure:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (JO') (S)] (JO'_3) (HNO_2),^1$$

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (S)^2] (Br O'_3),^2$$

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (S)] (Cl O'_3) (HNO_2).$$

¹ In meiner früheren Arbeit habe ich statt der Säurekonzentration (S) die Konzentration an Wasserstoffionen (H') und statt (HNO₂) (NO₂') geschrieben. Nach den Feststellungen in der vorliegenden Arbeit halte ich es für wahrscheinlich, daß auch bei der Jodatreaktion undissoziierte salpetrige Säure in Reaktion tritt, sowie daß die Säurekatalyse nicht nur auf Wasserstoffionen zurückzuführen ist.

² Das Gesetz der Säurewirkung auf die Bromsäurereaktion habe ich erst jetzt durch Vergleich mit den neuerdings untersuchten Reaktionen

Von den drei Reaktionen verläuft nur die Chloratreaktion »normal« — wenn man sich so ausdrücken darf.

Die auffallendste Abweichung weist die Bromatreaktion dadurch auf, daß ihre Geschwindigkeit von der Nitritkonzentration vollkommen unabhängig ist.

Für die Jodatreaktion ist charakteristisch, daß sie katalytischen Beeinflussungen sehr zugänglich ist. Die während der Reaktion sich bildende unterjodige Säure wirkt stark beschleunigend, was in der Geschwindigkeitsgleichung zum Ausdruck kommt. Außerdem bewirken aber auch, wie seinerzeit festgestellt wurde, Chlor- und insbesondere Bromionen eine weitgehende Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch in bezug auf die katalytische Wirksamkeit fremder Säure unterscheiden sich die drei Reaktionen, indem die Jodsäure- und die Chlorsäurereaktion proportional der ersten Potenz der Säurekonzentration beschleunigt werden, während die Beschleunigung der Bromsäurereaktion proportional dem

aufgefunden. Essigsäure wirkt beschleunigend proportional dem Quadrat ihrer Konzentration. Als Beleg bringe ich in der nachstehenden Tabelle die Berechnung der Beschleunigungskonstanten C aus den Versuchen der früheren Abhandlung. Die Berechnung erfolgte wie bei der Chromsäurereaktion nach der Gleichung $C = \frac{K_n - K_1}{S_n^2 - S_1^2}$. Die C -Werte der ersten vier Versuche stimmen, wie ersichtlich, gut überein, Versuch 14 mit der niedrigsten Säurekonzentration fällt dagegen aus der Reihe. Da ich mich bei meinen früheren Berechnungen stets auf diesen Versuch bezog, konnte ich die jetzt festgestellte Beziehung zwischen Säurekonzentration und Beschleunigung nicht auffinden. Der in der früheren Abhandlung gemachte Versuch zur Erklärung der Säurewirkung ist nunmehr natürlich gegenstandslos.

Tabelle 23.

Nr.	S	K	C. 10 ³
15	1	0·0261	—
6	2	0·0590	11·0
16	3	0·106	10·0
17	4	0·175	9·9
14	0·5	0·0111	(20·0)

Quadrat der Säurekonzentration erfolgt. Dies ist zum Teil die Ursache, daß Bromsäure mit salpetriger Säure ungleich rascher reagiert als Chlorsäure oder gar Jodsäure, und zwar ist der Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeiten um so größer, je stärker sauer die Lösung ist.

Eine befriedigende Erklärung dafür, warum die Geschwindigkeitsgesetze der drei Reaktionen so große Unterschiede aufweisen, kann derzeit nicht gegeben werden. Das abweichende Verhalten der Bromsäure hängt vielleicht damit zusammen, daß sie sich auch in mancher anderen Beziehung von Chlor- und Jodsäure unterscheidet. Es sei nur darauf verwiesen, daß freie Bromsäure weit leichter zersetzlich ist als Chlor- und Jodsäure, daß eine Perbromsäure unbekannt ist usw. Ebenso haben schon vor längerer Zeit W. Feit und K. Kubierschky¹ und A. Schwicker² auf Grund qualitativer Versuche festgestellt, daß Bromsäure oxydable Körper weit rascher und leichter oxydiert als Chlor- oder Jodsäure. Sie verwerteten diese Beobachtungen zur Ausarbeitung von maßanalytischen Bestimmungsmethoden für salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff u. dgl.

Bezüglich des Verhaltens der Jodsäure ist vielleicht eine gewisse Sonderstellung zu erwarten, weil die Reduktion der Jodsäure bei Jod als Endprodukt halt macht, während die beiden anderen Säuren bis zu Halogenion reduziert werden.

Genauer dürften die hier herrschenden Verhältnisse erst aufzuklären sein, wenn die Einwirkung einer größeren Zahl von Reduktionsmitteln auf die Halogensauerstoffsäuren studiert sein wird. Bisher wurde nur das Verhalten von Jodionen gegenüber allen drei Säuren untersucht.³ Gerade diese Reaktionen bilden jedoch eine besondere Gruppe, indem hier die Jodsäure entgegen ihrem sonstigen Verhalten am raschesten, Bromsäure langsamer und Chlorsäure am trägsten reagiert. Auch stimmen die Geschwindigkeitsgleichungen der drei Reaktionen untereinander nahezu überein, so daß diese

¹ Chem. Ztg., 15 (1891), 351.

² Chem. Ztg., 15 (1891), 845.

³ Siehe u. a. W. Bray, Z. phys. Chem., 54 (1906), 489; O. Burchard, Z. phys. Chem., 2 (1888), 825.

Reaktionen nicht zur Aufklärung der Nitritreaktion dienen können.

Bezüglich des Verhaltens der beiden sonst noch untersuchten Oxydationsmittel gegenüber Nitrit ist dem oben Gesagten nicht viel hinzuzufügen. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Chromsäure ist ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die der Chlorsäure; freilich wächst sie mit der Säurekonzentration ungleich rascher als die der Chlorsäure.

Die Übermangansäure oxydiert von allen Oxydationsmitteln weitaus am raschesten. In einer Lösung, die nur 0·0005 g-Mol KMnO_4 und 0·04 g-Mol Essigsäure enthält, ist die Reaktion in wenigen Sekunden beendet, während Bromsäure in zehnmal konzentrierterer Lösung bei Gegenwart der hundertfachen Menge Essigsäure erst nach zirka 20 Minuten reduziert wird. Die Ansicht von Feit und Kubierschky,¹ »daß die Reaktion mit Permanganat selbst bei 40 bis 45° relativ langsam vor sich geht, während die Oxydation mit Bromat sich in der Kälte sehr schnell vollzieht«, muß nach diesem Vergleich als irrig bezeichnet werden.

Zusammenfassung.

Frühere Versuche über die Kinetik der Reduktion von Jodat und Bromat durch salpetrige Säure wurden auf andere Oxydationsmittel ausgedehnt.

Für die Chloratreaktion wurde folgende Geschwindigkeitsgleichung festgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2(S)) (\text{ClO}_3') (\text{HNO}_2).$$

Für die Chromatreaktion ergab sich die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2(S)^2) (\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) (\text{HNO}_2).$$

¹ L. c.

Es besteht große Wahrscheinlichkeit, daß an den Reaktionen nicht Nitrition, sondern undissoziierte salpetrige Säure teilnimmt.

Ebenso dürfte die katalytisch beschleunigende Wirkung fremder Säure (KHSO_4 , CH_3COOH) nicht nur auf Wasserstoffionen, sondern auch auf undissoziierte Moleküle (eventuell HSO_4^- -Ionen) zurückzuführen sein.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nitritkonzentration, die seinerzeit für die Bromatreaktion festgestellt wurde, findet sich bei keiner der neu untersuchten Reaktionen.

Das Verhalten der drei Halogensauerstoffsäuren wurde verglichen. Es bestehen große Unterschiede im Reaktionsmechanismus der drei Säuren. Die stärkste Abweichung zeigt Bromsäure, die auch entgegen ihrer Stellung im natürlichen System viel rascher reagiert als Chlor- und Jodsäure. Mangels Vergleichsmaterials werden weitere Versuche mit anderen Reduktionsmitteln notwendig sein, um die Ursachen des verschiedenen Verhaltens aufzuklären.

Von allen bisher untersuchten Oxydationsmitteln nimmt Permanganat in bezug auf die Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber salpetriger Säure bei weitem die erste Stelle ein.
