

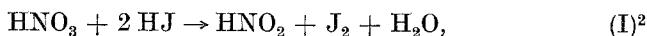
Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodion.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 18. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die Überlegungen, die ich kürzlich¹ über ein System angestellt habe, in welchem Oxydation von Salpetrigsäure zu Salpetersäure durch Jod vorgelegen war, führten mich zur Frage nach dem Mechanismus des gegenläufigen Vorganges, wie dieser in der im Titel genannten Reaktion vorliegt, nämlich der Reduktion von Salpetersäure zu Salpetrigsäure durch Jodion:



eine Umsetzung, die in irgend stärker saurer Lösung in der Tat in der angegebenen Richtung vor sich geht.

Merkwürdigerweise liegt, soweit mir bekannt, über den Verlauf dieser Reaktion nur eine sehr spärliche Literatur vor, im Grunde genommen nur eine einzige Arbeit³, seit deren Publikation nahezu ein halbes Jahrhundert verstrichen ist, stammend aus dem *Ostwaldschen* Institute, also aus der Frühzeit der chemischen Geschwindigkeitslehre, die für die Aufklärung dieser, wie wir sehen werden, immerhin komplizierten Umsetzung naturgemäß nicht voll gerüstet sein konnte. Nach unseren heutigen Kenntnissen indessen scheint die Auseinanderfaltung der Reaktionslinien, die sich zu der genannten Reaktion vereinigen, so naheliegend zu sein, daß ich sie im folgenden skizzieren möchte, unbeschadet des Umstandes, daß die Prüfbarkeit an experimentellem Material zur Zeit lückenhaft ist.

Zwei Merkmale sind es insbesondere, die die Untersuchung *Eckstädt's*, an die der Verfasser ein kaum gewöhnliches Maß an Sorgfalt und Mühe aufgewendet hat, kennzeichnen, beide negativer Natur: Mangel an

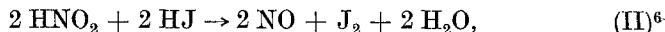
¹ Mh. Chem. 81, 7 (1950).

² $\Delta F = -17358$ cal (25°).

³ A. *Eckstädt*, Z. anorg. allg. Chem. 29, 51 (1902).

Reproduzierbarkeit von (I) und Mangel an durchsichtigen stöchiometrischen Beziehungen. Den ersteren Umstand schreibt *Eckstädt* „Keimen“ in Luft, Lösungen, an Gefäßwänden zu, die trotz aller Behelfe nicht völlig ausgeschlossen werden konnten; für den letzteren Umstand wird der Einfluß von Luft verantwortlich gemacht, wiewohl Ausschluß von Luft das Reaktionsbild in seinen Hauptzügen nicht wesentlich zu ändern vermochte.

Überlegt man nun, ob und wie die Molekülgattung HNO_3 gemäß (I) mit J^- zu reagieren vermag, so kann nach vielfachen Erfahrungen betreffend die Kinetik der Salpetersäure eine direkte Umsetzung wohl als ausgeschlossen gelten; ist die Umsetzung aber eine indirekte, so wird, in Hinblick auf diese Erfahrungen⁴, über die Natur des Zwischenstoffes — *salpetrige Säure* — kaum ein Zweifel bestehen. *Eckstädt's* „Keime“ sind die mannigfaltigen, in Luft, Wasser, an Gefäßwänden befindlichen Stäube und Partikelchen, die HNO_3 spurenweise zu HNO_2 zu reduzieren und auf diesem Wege den maßgeblichen Zwischenstoff in zufälliger, unkontrollierbarer Weise zu bilden vermögen. Wohl setzte auch *Eckstädt* in gleichsam instinktiver Beurteilung der Sachlage seinen HNO_3 —HJ-Systemen vielfach HNO_2 zu, eine durchaus zutreffende Maßnahme, die aber ihrerseits bei Nichteinhaltung gewisser, inzwischen bekanntgewordener Vorsorgen⁵ nicht nur ein weiteres Maß an Instabilität mit sich bringt, sondern auch, der automatischen HNO_2 -Bildung durch (I) zuvorkommend, eine allerdings unvermeidliche Komplikation schafft, indem die Folgereaktion — von *Eckstädt* nicht erkannt — der Bildung von Jod nicht nur seitens der Salpetersäure, sondern auch seitens der Salpetrigsäure:



gleichzeitig zur Parallelreaktion wird. Unter Bedingungen, unter denen (II) sehr viel schneller verläuft als (I), wird (I) durch (II) sehr stark gebremst, so daß, mag HNO_2 nun absichtlich zugesetzt oder zufällig gebildet sein, einer schnellen Entbindung von Jod eine sehr viel langsamere, über einen langen Zeitraum sich erstreckende Jodentwicklung folgt, ein Verhalten, das graphisch, in Form einer Jod-Zeit-Kurve, besonders deutlich zum Ausdruck kommt: fast alle *Eckstädt's*chen Versuche geben nach einem sehr steilen Kurvenanstieg einen so flachen Kurvenverlauf, daß man nahezu den Eindruck einer Unstetigkeit gewinnt.

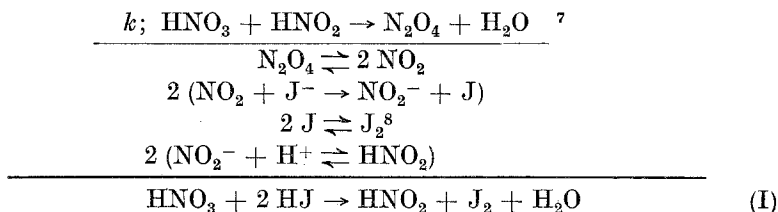
Kann solcherart das Eintreten von HNO_2 in den Reaktionsverlauf

⁴ Siehe z. B. *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **147**, 69 (1930).

⁵ *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad, E. Römer*), *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

⁶ $\Delta F = - 37758 \text{ cal (25}^\circ\text{)}$.

von (I) wohl als gesichert gelten, so ergibt sich deren Rolle in Anlehnung an bekannte Umsetzungen⁵ so ungezwungen, daß der folgende Mechanismus von (I):



wohl kaum in Frage steht, mit der ersten (langsamen) Stufe als geschwindigkeitbestimmendem Schritt:

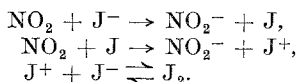
$$\begin{aligned}
 \frac{d_1(\text{J}_2)}{dt} &= \frac{d_1(\text{HNO}_2)}{dt} = -\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = \frac{1}{2} \left(-\frac{d_1(\text{J}^-)}{dt} \right) = \\
 &= \frac{1}{2} \left(-\frac{d_1(\text{H}^+)}{dt} \right)^9 = \text{prop. } [\text{NO}_3^-] [\text{NO}^+] - \text{prop.}' [\text{N}_2\text{O}_4] =^{10} \\
 &= k [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] - k' \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} \quad 5.
 \end{aligned}$$

Der Zahlenwert von k liegt bei ionalen Konzentrationen von 0 bis etwa 1,1 zwischen 1,6 und 0,8 [(Mol/L)⁻² Min.⁻¹; 25° C], jener von k' ist $1,7 \cdot 10^{-4} + 4,1 \cdot 10^{-5}j$ [(Mol/L)⁻¹ Min.⁻¹; 25° C], bzw. $46 + 11j$ [(Mol/L)⁻³ Atm.² Min.⁻¹; 25° C], sofern j die ionale Konzentration bedeutet.

In der Folgereaktion (II) liegt HNO₂ nicht, wie in (I), als Reduktionsprodukt vor, sondern als Oxydans. Von den vier Linien, auf denen, wie ich kürzlich¹¹ auseinandersetzte, HNO₂ zu oxydieren vermag, entfällt die NO + e → NO⁻-Linie, da sie in weiterer Folge zu N₂O führt¹²,

⁷ Die geschwindigkeitbestimmende Stufe ist unterstrichen.

⁸ Die vorangehende und diese Stufe können auch ersetzt werden durch



⁹ Unter Einbeziehung des HNO₂ — H⁺ in (H⁺); runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

¹⁰ E. Abel, Mh. Chem. 80, 449 (1949). S. auch C. C. Addison und R. Thompson, J. chem. Soc. London, 1949, 211.

¹¹ E. Abel, Mh. Chem. 80, 379 (1949).

¹² Nach M. Lombard [Bull. Soc. chim. France [4], 31, 161 (1922)] ist das nach (II) entwickelte Gas, NO, unter Umständen zu einem allerdings nur sehr geringen Prozentsatz durch N₂O verunreinigt (s. andererseits Anm. 13); soweit letzteres der Fall ist, führt der Mechanismus wohl sicherlich über



und *D. Kaplan*²⁰, in der die Verfasser, allerdings in wenig ausführlicher Weise, die Kinetik der Umsetzung zwischen Nitrit und Jodid in essigsaurer Acetatlösung bei 10° C untersuchten, insbesondere zu dem Zwecke, den Einfluß von Katalysatoren auf diese Reaktion zu prüfen. Die Verfasser diskutieren ihre Ergebnisse in nicht richtiger Weise; sie finden scheinbar Monomolarität in bezug auf jede der beiden Reaktionskomponenten, übersehen aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs symmetrisch hinsichtlich dieser Komponenten ist, so daß die Bimolarität der Reaktion nur eine scheinbare ist. Die Kinetik wäre vielmehr, sofern die wenigen Angaben als ausreichend erachtet werden, bei gegebener H⁺-Konzentration in die Form zu kleiden:

$$\frac{d_{\Pi}(\text{J}_2)}{dt} = [\text{J}^-] (\text{NO}_2^-) \{ \kappa + \kappa' (\text{NO}_2^-) \}$$

mit den Zahlenwerten ($[\text{H}^+] \doteq 9 \cdot 10^{-6}$): $\kappa = 0,010$ [(Mol/L)⁻¹ Min.⁻¹], $\kappa' = 0,045$ [(Mol/L)⁻² Min.⁻¹]; 10° C; diese Beziehung fügt sich in den Rahmen des vorhin angeführten Mechanismus, denn da

$$[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{H}^+] [\text{NO}_2^-]}{K_s},$$

(K_s = Dissoziationskonstante von HNO₂) wird gemäß obiger Geschwindigkeitsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d_{\Pi}(\text{J}_2)}{dt} &= \frac{1}{K_s} [\text{J}^-] [\text{NO}_2^-] [\text{H}^+] \left\{ \gamma_1 + [\text{H}^+] \left(\gamma_2 + \frac{\gamma_3}{K_s} \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}]} \right) \right\} = \\ &= [\text{J}^-] [\text{NO}_2^-] [\text{H}^+] \left\{ \kappa_1 + [\text{H}^+] \left(\kappa_2 + \kappa_3 \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}]} \right) \right\}, \end{aligned}$$

also bei konstanter H⁺- und NO²¹-Konzentration

$$= [\text{J}^-] [\text{NO}_2^-] \{ \kappa + \kappa' [\text{NO}_2^-] \},$$

wobei bei hinreichend niedrigem $[\text{H}^+]^{22}$ ($\doteq 9 \cdot 10^{-6}$) $[\text{NO}_2^-]$ mit (NO_2^-) identifiziert werden kann.

Was die H⁺-Abhängigkeit betrifft, so scheint aus den Angaben der Verfasser geschlossen werden zu können, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf (NO_2^-) , im Rahmen der angestellten Versuche²³ etwas

²⁰ Z. anorg. allg. Chem. **189**, 234 (1930).

²¹ Bei den bezüglichen Versuchen war die Lösung innerhalb kaum 1 Min. mit NO (von 1 Atm.) gesättigt $[[\text{NO}]_{1 \text{ Atm.}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ ((Mol/L); 25° C)].

²² Die Lage des Gleichgewichtes von (I) (siehe Anm. 2) ist zu beachten, doch verschiebt sich dieses weitgehend nach rechts, falls, wie die Verfasser dies tatsächlich tun, das Reaktionsprodukt Jod durch Ausschütteln dauernd entfernt wird.

²³ Die Versuche waren unter Bedingungen angestellt, unter denen der $\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}]}$ -Term stark zurücktritt.

schneller als proportional $[H^+]$ anwächst, wie dies gleichfalls in der obigen Beziehung zum Ausdruck kommt.

Dem dargelegten Mechanismus der HNO_2 - J^- -Reaktion dürfte demnach erhebliche Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden können. An Hand dieses Mechanismus suchte ich aus den spärlichen experimentellen Daten die Zahlenwerte für die Koeffizienten²⁴ der Geschwindigkeitsgleichung dieser Reaktion zu gewinnen; mehr als größenordnungsmäßige Richtigkeit dürfte allerdings den nachfolgenden Angaben nicht zukommen:

$$\begin{aligned}\gamma_1 + 9 \cdot 10^{-6} \gamma_2^{25} &\sim 2 \text{ [(Mol/L)}^{-1} \text{ Min.}^{-1}\text{]}; \\ \gamma_3 &\sim 1 \text{ [(Mol/L)}^{-1} \text{ Min.}^{-1}\text{]}, \quad \text{bzw.} \quad \sim 5 \cdot 10^{+2} \text{ [(Mol/L)}^{-2} \text{ Atm. Min.}^{-1}\text{]}; \\ \kappa_1 + 9 \cdot 10^{-6} \kappa_2 &\sim 6 \cdot 10^{+3} \text{ [(Mol/L)}^{-2} \text{ Min.}^{-1}\text{]}; \\ \kappa_3 &\sim 6 \cdot 10^{+6} \text{ [(Mol/L)}^{-3} \text{ Min.}^{-1}\text{]}, \quad \text{bzw.} \quad \sim 3 \cdot 10^{+9} \text{ [(Mol/L)}^{-4} \text{ Atm. Min.}^{-1}\text{]}.\end{aligned}$$

Reaktion (I) ist von Reaktion (II) nicht zu isolieren²⁶; es bedarf daher zweier Bestimmungsstücke zur Verfolgung von (I)²⁷. Sind a , b , c , h die analytischen Anfangskonzentrationen (Mol/L) an Salpetersäure, Jodid, salpetriger Säure und Gesamtsäure (H^+)⁹, ξ bzw. η der Reaktionsfortschritt zur Zeit t , gemessen in Molen Jod (J_2) pro Liter, entwickelt von (I) bzw. (II), werden ferner in α_b , α_c und α_h alle jene Koeffizienten zusammengefaßt, die (J^-) in $[J^-]$ ²⁸, (HNO_2) in $[HNO_2]$ und (H^+) in $[H^+]$ überführen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= k \alpha_c \alpha_h (a - \xi) (c + \xi - 2\eta) (h - 2\xi - 4\eta) - k' \frac{\alpha_c^4 (c + \xi - 2\eta)^4}{4\eta^2}, \\ \frac{d\eta}{dt} &= \alpha_b \alpha_c (b - 2\xi - 2\eta) (c + \xi - 2\eta) \left\{ \gamma_1 + \gamma_2 \alpha_h (h - 2\xi - 4\eta) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma_3 \frac{\alpha_c (c + \xi - 2\eta)}{2\eta} \right\} \\ (J_2) &= \xi + \eta.\end{aligned}$$

Die HNO_2 -Konzentration durchläuft ein Extrem, wenn $\frac{d\xi}{dt} = 2 \frac{d\eta}{dt}$; zu diesem Zeitpunkt reagiert das System gemäß der Bruttoreaktion:

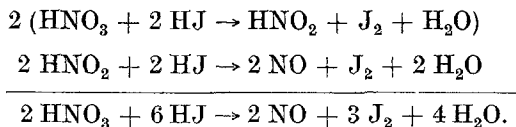
²⁴ Bezogen auf 25° C, unter Annahme eines Temperaturkoeffizienten von etwa 3 pro 10°.

²⁵ Eine detailliertere Angabe vermag die genannte Arbeit nicht zu vermitteln.

²⁶ Dieser Umstand ist von *Eckstädt* übersehen worden.

²⁷ Dieser Sachverhalt verwischt, wie unmittelbar ersichtlich, das Ausmaß der positiven Autokatalyse, die der Reaktion (I) an sich zukommt.

²⁸ In Berücksichtigung der Trijodionbildung.



Sind a , b , h in hinreichendem Überschuß zugegen, wird ferner NO konstanten Drucks vorgelegt und ist die Gegenreaktion der geschwindigkeitbestimmenden Stufe von (I) zu vernachlässigen, so entarten diese Gleichungen zu:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= k^* (c + \xi - 2\eta), \\ \frac{d\eta}{dt} &= (c + \xi - 2\eta) \{ \gamma^* + \gamma'^* (c + \xi - 2\eta) \}, \end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned} k^* &= k \alpha_c \alpha_n a h, \\ \gamma^* &= \alpha_b \alpha_c b (\gamma_1 + \gamma_2 \alpha_n h), \\ \gamma'^* &= \frac{\gamma_3 \alpha_b \alpha_c^2 b}{2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot p_{\text{NO}}}^{29}; \end{aligned}$$

wird schließlich

$$\frac{\gamma^*}{k^*} = \varrho_1, \quad \frac{\gamma'^*}{k^*} = \varrho_2$$

gesetzt, so daß

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \varrho_1 + \varrho_2 (c + \xi - 2\eta),$$

so gibt Integration

$$\eta = \frac{1}{4\varrho_2} \{ (2\varrho_2 c + 2\varrho_1 - 1) (1 - e^{-2\varrho_2 \xi}) \} + \frac{\xi}{2},$$

und daher

$$(\text{HNO}_2) = c + \xi - 2\eta = \frac{1}{2\varrho_2} \{ (2\varrho_2 c + 2\varrho_1 - 1) e^{-2\varrho_2 \xi} - (2\varrho_1 - 1) \};$$

für den Zusammenhang von ξ mit t erhält man:

$$\ln \frac{2\varrho_2 c}{(2\varrho_2 c + 2\varrho_1 - 1) e^{-2\varrho_2 \xi} - (2\varrho_1 - 1)} - 2\varrho_2 \xi = (2\varrho_1 - 1) k^* t,$$

woraus in Zusammenhang mit η die dem Zeitpunkt t zugeordnete Gesamtkonzentration an $\text{J}_2 (= \xi + \eta)$ folgt.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodid mit Einschluß des Mechanismus und der Kinetik der Reaktion zwischen Salpetrigsäure und Jodid wird dargelegt und an Hand der (spärlichen) Literaturangaben geprüft.

²⁹ Siehe Anm. 21; p_{NO} in Atm.