

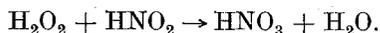
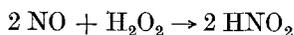
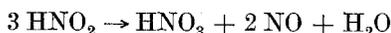
Über den Verlauf der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure.

Von

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

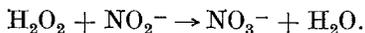
(Eingelangt am 14. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

In Verfolg der Frage nach der Natur der Zwischenverbindung, die im Laufe der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure fallweise durch vorübergehende Verfärbung der Lösung kenntlich wird, und in der man vielfach intermediäre Bildung von persalpetriger Säure zu erkennen meint, habe ich vor einiger Zeit¹ einen Mechanismus der genannten Reaktion diskutiert, wie ein solcher sich mir in seinen Hauptlinien darzubieten schien; diese waren in ihrer Bruttoform die beiden aus der Kenntnis der salpetrigen Säure nahegelegten Vorgänge:



Nun haben in einer jüngst erschienenen Arbeit *E. Halpenny* und *P. L. Robinson*² nachgewiesen, daß die Wasserstoffsperoxyd-Salpetrigsäure-Reaktion durch H^+ -Ionen katalysiert werde, und zwar in durchaus ausgeprägter Weise; der vorhin angegebene Mechanismus birgt offensichtlich keinerlei Anhaltspunkte für solche positive Katalyse und kann daher wider Erwarten in dieser Form nicht zu Recht bestehen.

Die Autoren verwenden vorteilhafterweise den Kunstgriff, den Umsatz in Gegenwart von Nitrit ablaufen zu lassen, wodurch dieser bei automatisch sich einstellender Konstanz der Salpetrigsäurekonzentration bruttogemäß zu Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Nitrit wird:



¹ Mh. Chem. 80, 449 (1949).

² J. chem. Soc. London 1952, 928, 939.

Für die Anfangsgeschwindigkeit (0) ergab sich³:

$$v_0 = - \left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_0 = \left(\frac{d(\text{NO}_3^-)}{dt} \right)_0 = k [\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{H}^+]_0 [\text{HNO}_2],$$

eine Beziehung, die sich unter den obwaltenden Versuchsbedingungen offenbar auch schreiben läßt:

$$v_0 = \kappa [\text{HNO}_2]^2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{NO}_2^-]_0}, \quad \kappa = k K_1$$

(K_1 = Dissoziationskonstante von HNO_2),

ohne daß die Verfasser von dieser Form — sei es in ihrer differentiellen, sei es in ihrer integrierten Form — Gebrauch machen. Sind a , b , c die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von H_2O_2 , HNO_2 , NO_2^- und ist x die dem Zeitpunkt t zugeordnete Abnahme von H_2O_2 , so ist:

$$\frac{dx}{dt} = \kappa c^2 \frac{a-x}{b-x},$$

$$x - (a-b) \ln \frac{a}{a-x} = \kappa c^2 t.$$

Diese Beziehung ist nicht uninteressant, denn sie entartet für $a = b$, also für gleiche Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd und Nitrit, zu

$$x = \kappa c^2 t,$$

zu linearem Zusammenhang zwischen Reaktionsausmaß und Reaktionsdauer und lediglicher Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Salpetrigsäurekonzentration, bei gleichzeitigem Grenzübergang von kovexem zu konkavem $x-t$ -Verlauf, je nachdem⁴ $a \geq b$.

Es sind, wie bereits bemerkt, lediglich Anfangsgeschwindigkeiten, die von *Halt penny* und *Robinson* bei recht beschränkter Variation der Versuchsbedingungen zahlenmäßig angegeben werden, doch bemühte ich mich, an Hand der publizierten $x-t$ -Kurven zur Ausdehnung des Versuchsfeldes zu gelangen und an diesem erweiterten Zahlenmaterial die integrierte Formel zu prüfen. Diese liefert eine Geschwindigkeitskonstante, die von der sich aus den Anfangsbedingungen (Tabelle 1) ergebenden nicht in höherem Grade abweicht, als Rückrechnung aus der zeichnerischen Darstellung es erwarten läßt, so daß die von den Autoren angegebene, hier in etwas andere Form gekleidete Kinetik im

³ Von etwaiger Stauung von Zwischenverbindungen sei abgesehen.

⁴ Die Verfasser scheinen diese Eigenartigkeit nicht bemerkt zu haben, denn ihre Versuchsbedingungen beschränken sich durchwegs auf $a > b$. Der Fall dürfte überhaupt nicht allzu häufig sein, daß bei einer einfachen bimolaren Bruttoumsetzung eine der beiden Komponenten nicht nur nicht als „Faktor“, sondern als „Quotient“ in die Geschwindigkeitsgleichung eintritt.

Umfange nahezu bis zum Aufbrauch von Nitrit wohl als gesichert gelten kann:

$$\alpha = \frac{v_t}{[\text{HNO}_2]^2} \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_t} = 1,19 \cdot 10^2 [(\text{Mol/l})^{-1}, \text{Min.}^{-1}; 19^\circ \text{C}],$$

$$k = \frac{\alpha}{K_1} = \frac{1,19 \cdot 10^2}{5,3 \cdot 10^{-4}} = 2,24 \cdot 10^5 [(\text{Mol/l})^{-2}, \text{Min.}^{-1}; 19^\circ \text{C}]^6.$$

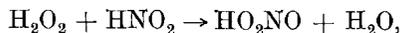
Tabelle 1.
19° C.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2] \cdot 10^3$	$[\text{NO}_2^-]_0 \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-2}$
59	1,56	28,6	6,3	1,26
117			11,4	1,15
176			19,3	1,29
106	1,25		7,44	1,30
	1,40		8,60	1,17
	1,55		10,85	1,21
	1,71	13,70	1,25	
51	1,55	17,2	8,14	1,13
		22,8	6,00	1,11
		28,6	4,57	1,06
Mittel				1,19

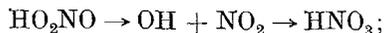
Unter diesen Umständen wird die Frage nach dem

Mechanismus,

der zu der genannten Kinetik führt, eine recht bedeutungsvolle. Rein formal ließe sich dieser aus geschwindigkeitbestimmender Umsetzung zwischen H_2O_2 und NO^+ -Kation ableiten, dessen Konzentration dem Produkte aus der HNO_2 - und H^+ -Konzentration proportional ist. *Halfpenny* und *Robinson* halten einen solchen Reaktionsweg mit Recht für sehr unwahrscheinlich; sie nehmen vielmehr als geschwindigkeitbestimmend direkte oxydative Bildung von persalpetriger Säure HO_2NO aus Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure an:



und führen die Salpetersäurebildung auf deren Zerfall in OH-Radikal und NO_2 und Zusammenschluß dieser Bruchstücke zu HNO_3 zurück:



⁵ A. Klemenc und E. Hayek, Mh. Chem. 53/54, 407 (1926).

⁶ *Halfpenny* und *Robinson* geben den Zahlenwert dieser Konstanten zu $8,4 \cdot 10^3$ an, doch bezieht sich dieser auf das von den Verfassern verwendete Reaktionsvolumen von 35 cm, beträgt also, bezogen auf Mol/l, $8,4 \cdot 10^3 \times 28,6 = 2,40 \cdot 10^5$.

die so sehr charakteristische H^+ -Ionenkatalyse bauen die Autoren nicht eigentlich in den Mechanismus ein, sondern betrachten sie „from an esterification angle“ als Ergebnis einer Anlagerung von H^+ -Ion an HNO_2 . In Hinblick auf meine vielfachen Erfahrungen auf dem Gebiete der Kinetik der salpetrigen Säure möchte ich eine solche — willkürliche — Annahme wohl als sicherlich unzutreffend bezeichnen.

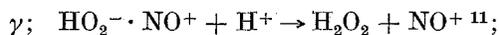
Dürfte diese negative Aussage ziemlich unbestritten sein, so ist die positive Beschreibung der Sachlage kaum gleichermaßen sichergestellt. Nach allem, was wir von der Oxydationsweise des Wasserstoffsperoxyds wissen, halte ich es für recht unwahrscheinlich, daß H_2O_2 seinen Superoxyd-Sauerstoff unmittelbar an salpetrige Säure abgibt. Ich glaube vielmehr, daß es zunächst zu einer mit ihren Komponenten im Gleichgewicht stehenden *salzartigen* Verbindung kommt zwischen H_2O_2 als (schwache) Säure und HNO_2 in ihrer amphoteren Wirkungsweise als „Nitrosylhydroxyd“ $NO^+ \cdot OH^-$, zur Bildung von — praktisch undissoziiertem — saurem Nitrosylperoxyd⁸:



der Konzentration

$$[HO_2^- \cdot NO^+] = K_2 [H_2O_2] [HNO_2],$$

und daß dieses Peroxyd es ist, das in relativ langsamer, zeitbestimmender Reaktion mit H^+ -Ion zu Nitrosylium (zu elektrolytisch — wohl schwach — dissoziiertem Nitriniumsalz¹⁰) führt:

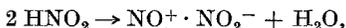


⁷ „Nitriniumhydroxyd“ (*E. Abel*, siehe Anm. 1); „Nitrosoniumhydroxyd“ [siehe z. B. *J. D. S. Goulden, C. K. Ingold und D. J. Millen, Nature (London) 165, 565 (1950)*].

⁸ Saures „Nitrinium-“, „Nitrosoniumperoxyd“, isomer mit Salpetersäure; siehe die vorausgehende Anmerkung.

⁹ Die Zeichen + und — mögen den Charakter der Verbindung illustrieren.

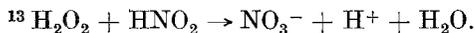
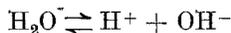
¹⁰ Als Salz der salpetrigen Säure gäbe dies bruttogemäß die Umsetzung



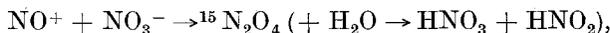
katalysiert durch H_2O_2 , Bildung eines Salzes formelgleich mit Salpetersäureanhydrid N_2O_5 . — Demgemäß dürfte dem kinetischen Sachverhalt auch die Formulierung entsprechen: geschwindigkeitbestimmend für die Umsetzung zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure zu Salpetersäure sei die durch Azidität geförderte [ermöglichte (?)] Umsetzung zwischen saurem Nitriniumperoxyd und Nitrit.

¹¹ Die zeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen; γ ist der bezügliche Geschwindigkeitskoeffizient; k (S. 1112) = γK_2 .

hieran schließen sich im Tempo dieser Reaktion die Folgeschritte:



Ob die Verbindung, die als persalpetrige Säure angesprochen wird, etwa saures Nitrosylperoxyd ist — man beachte die Identität der Bruttozusammensetzungen —, bleibe dahingestellt; jedenfalls kann sich auch¹⁴ nach diesem Mechanismus — im Nebenwege — Stickstofftetroxyd bilden, indem Nitrosylin und im Reaktionsverlauf gebildetes Nitration zu N_2O_4 zusammentritt:



zu solcher Bildung und Anreicherung um so befähigter, je höher die Konzentration an NO_3^- , je weiter also die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure fortgeschritten ist; dies stände mit Beobachtungen im Einklang.

Zusammenfassung.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure wird vom Standpunkt ihrer Kinetik und ihres Mechanismus besprochen.

¹² Dieser Weg der Oxydation über OH-Addition und nachträgliche Anhydratisierung ist gewiß auffallend, doch scheint mir die gewonnene Kinetik kaum eine andere Möglichkeit zuzulassen.

¹³ In der Gesamtheit.

¹⁴ Siehe Anmerkung I.

¹⁵ Die Gegenreaktion kommt im vorliegenden Falle wohl kaum in Betracht.