

Kinetisches Studium der Reduktion von Bromaten durch Hypophosphite

L. ADAMČÍKOVÁ und L. TREINDL

*Institut für physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenskij-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 2. August 1968

In revidierter Form am 4. März 1969

Die Kinetik der Reduktion von Bromaten durch Hypophosphite wurde polarographisch mit Hilfe der Zeitabhängigkeit der Stufe der Bromate untersucht. Nach dem Verstreichen der Induktionsperiode wird die Reaktion durch eine kinetische Gleichung erster Ordnung ausgerichtet. Auf Grund des kinetischen Studiums wird ein Reaktionsschema zur Diskussion gestellt, demgemäß die tautomere Umwandlung der inaktiven hypophosphorigen Säure in deren aktive Form die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe darstellt. In Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure werden die Bromate nach einem komplizierteren Mechanismus reduziert.

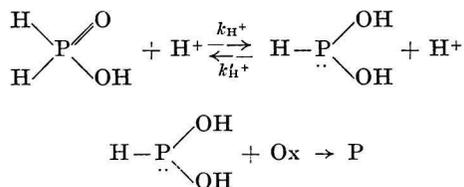
The kinetics of the reduction of bromates by hypophosphites has been studied polarographically by means of the time-dependence of bromate-wave. After passing the induction period over, the reaction is being governed by kinetic equation of the first order with respect to bromates. On the basis of the kinetic study the reaction schema has been proposed, according to it the rate determining step appears to be the conversion of inactive hypophosphorous acid to the active form. In presence of hydrogen chloride in the solution the reduction mechanism is more complicated obviously.

Dem Studium der Kinetik und des Mechanismus der Redoxreaktionen der Bromate und Hypophosphite wird eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Mit der Kinetik der Reduktion der Bromate mittels mehrerer Reduktionsreagenzien befaßte sich eine Reihe von Autoren [1—7]. Der Mechanismus der Reduktion der Bromate durch Halogenide wurde von *Sigalla* [3] ausführlicher untersucht. Auf Grund eines kinetischen Studiums schließt er auf die Bildung einer vorübergehenden Additionsverbindung zwischen den reagierenden Stoffen. Den Reaktionsmechanismus der Reduktion der Bromate mittels Rhodaniden haben wir kürzlich beschrieben [4]. Der primäre Salzeffekt bei der Reaktion der Bromate mit Jodidionen wurde von *Indelli* u. Mitarb. [5] gründlicher überprüft. Die Reduktion der Bromate durch Verbindungen des U(IV) verläuft über die Entstehung zweier aktivierter Komplexe [6]. Erst vor kurzem wurde der Mechanismus der Reduktion der Bromate durch Jod beschrieben [7]. Diese Reaktion verläuft in vier Stufen. Zunächst entsteht die Induktionsperiode, während welcher die angesäuerten Bromate den Katalysator (vermutlich HOBr) für die darauffolgende Stufe bilden.

Mehrere Autoren [8—15] wiesen darauf hin, daß die Oxydation der hypophosphorigen Säure zur phosphorigen Säure mittels einer Reihe von Oxydationsreagenzien (Cl_2 , Br_2 , I_2 , IO_3' , CuCl_2 , HgCl_2 , AgNO_3) gemäß folgender Geschwindigkeitsgleichung verläuft:

$$-\frac{d[\text{H}_3\text{PO}_2]}{dt} = \frac{k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{PO}_2][\text{H}^+]}{1 + \frac{k'_{\text{H}^+}[\text{H}^+]}{k_{\text{Ox}}[\text{Ox}]}} \quad (1)$$

in welcher k_{H^+} und k'_{H^+} Geschwindigkeitskonstanten (oder die Summen der katalytischen Koeffizienten sämtlicher Säuren im Brönstedschen Sinne) sind, k_{Ox} die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation der aktiven Form der hypophosphorigen Säure ist. Die Geschwindigkeitsgleichung (1) entspricht der Vorstellung über eine reversible, sauer katalysierte, tautomere Umlagerung zwischen der inaktiven und der aktiven Form der hypophosphorigen Säure, worauf die Reaktion der aktiven Form mit dem Oxydationsreagens folgt:



Über die Oxydation der hypophosphorigen Säure durch Ce^{4+} -Ionen besteht keine einheitliche Auffassung. Gemäß [16] verläuft die Oxydation nach (1), gemäß [17] kann die Stabilisierung des Gleichgewichts zwischen den beiden Formen der hypophosphorigen Säure rascher verlaufen als die eigentliche Oxydoreduktionsstufe. Bei der Oxydation der hypophosphorigen Säure durch Peroxodisulfate [18] wird ein Radikalmechanismus ohne ein tautomeres Gleichgewicht angenommen. Das Studium des Austausches des Tritiums zwischen H_3PO_2 und T_2O [19] befürwortet den tautomeren Mechanismus.

Die Oxydation der Hypophosphite mittels Bromaten unterworfen [20, 21] vom Blickwinkel deren Anwendung bei Redox titrationen einem Studium. Die Kinetik und der Mechanismus dieser Oxydation werden in der Literatur nicht beschrieben, sie sollen somit den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden.

Experimenteller Teil

Die kinetischen Messungen wurden mit Hilfe eines Polarographen des Typs LP 55 mit einem Spiegelgalvanometer von einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm/m und einer Schwingungsdauer von 10 s ausgeführt. Als elektrolytisches Gefäß wurde ein Gefäß nach Kalousek mit einer getrennten, gesättigten Kalomelektrode oder mit einer Quecksilber(I)-sulfatelektrode verwendet. Als Indikationslektrode wurde eine Quecksilbertropfelektrode mit einer Quecksilberausflußgeschwindigkeit $m = 3,1 \text{ mg s}^{-1}$ und einer Tropfzeit $t = 2,3 \text{ s}$ in destilliertem Wasser im stromfreien Zustand bei der Quecksilberniveauhöhe $h = 50 \text{ cm}$ benutzt. Die einzelnen Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur in einem Ultrathermostaten nach Höppler durchgeführt.

Die polarographischen Messungen wurden in inerte Atmosphäre reinen Stickstoffs, mit dem die zu prüfende Lösung 8 Minuten vor der Registrierung einer jeden Kurve durchgeperlt wurde, bewerkstelligt. Die kinetischen Messungen wurden durch Registrieren der polarographischen Stufe der Bromate in einzelnen Zeitintervallen, oder kontinuierlich durch Registrierung des Grenzstroms bei konstantem Potential in Abhängigkeit von der Zeit, vollführt. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 8\%$ ermittelt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, die in den einzelnen Abhängigkeiten auftreten, stellen den Durchschnitt von drei Messungen dar.

Der konstante Wert der Ionenstärke der Lösungen wurde durch einen zweckmäßigen Zusatz von Natriumperchlorat aufrechterhalten. Die benutzten Chemikalien in p. a. Reinheit wurden zwei- bis dreimal umkristallisiert.

Ergebnisse

Die Kinetik der Reduktion von Bromaten durch Hypophosphite in 0,5 M Lösungen von Perchlorsäure wurde mit Hilfe der Zeitabhängigkeit der Stufe der Bromate untersucht. Die Reaktion verläuft vorerst sehr langsam und weist eine Induktionsperiode auf, nach deren Verstreichen sie durch eine kinetische Gleichung erster Ordnung ausgerichtet wird (Abb. 1):

$$kt = 2,303 \log i_0/i, \tag{2}$$

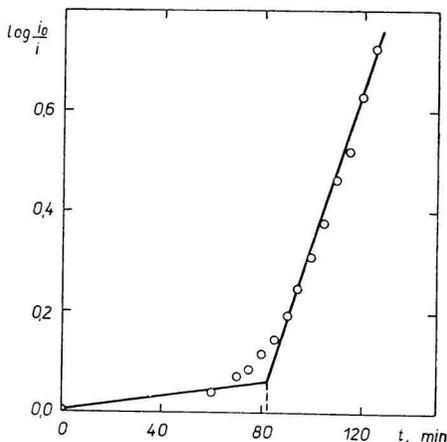


Abb. 1. Bestimmung der Induktionsperiode und der Geschwindigkeitskonstanten.

10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-1} M-NaH₂PO₃, $5 \cdot 10^{-1}$ M-HClO₄; $t = 35^\circ\text{C}$; $\mu = 1,0$.

wo i_0 den Diffusionsstrom der Bromate zu Beginn der Reaktion und i den Diffusionsstrom zu einer gegebenen Reaktionszeit darstellt. So beträgt bei einer Temperatur von 35°C , bei 10^{-3} M Konzentration der Bromate, 10^{-1} M Konzentration der Hypophosphite, und 0,5 M Konzentration der Perchlorsäure die Geschwindigkeitskonstante $k = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und die Induktionsperiode $t_0 = 82$ Minuten. Die Aktivierungsparameter der dem Studium unterzogenen Reaktion wurden aus der Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur mit Hilfe der Eyringschen Gleichung (Abb. 2) ermittelt:

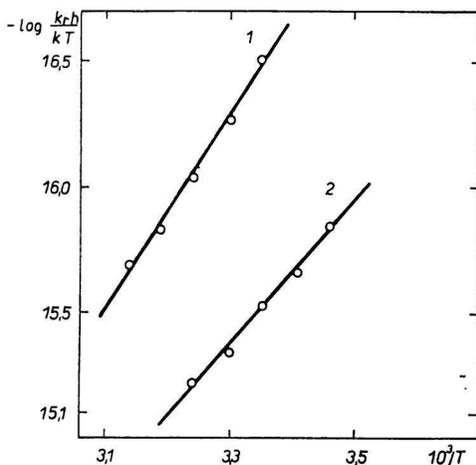


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.
 10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-1} M-NaH₂PO₂; $\mu = 1,0$.
 1. $5 \cdot 10^{-1}$ M-HClO₄; 2. $3 \cdot 10^{-1}$ M-HCl.

$$-\ln \frac{kh}{kT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (3)$$

wo k die gemessene Geschwindigkeitskonstante, k die Boltzmannsche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $\Delta H^\ddagger = 17,8$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^\ddagger = 16,0$ cal deg⁻¹ mol⁻¹ bedeuten. Mit steigender Temperatur verringert sich die Induktionsperiode nichtlinear (Abb. 3, Kurve 1).

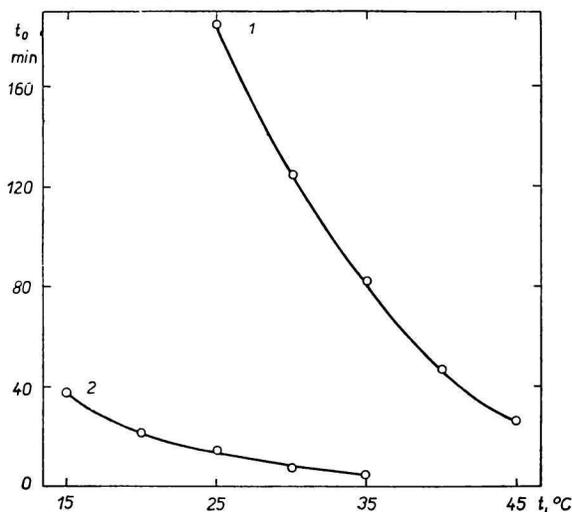


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Induktionsperiode.
 Experimentelle Bedingungen wie bei Abb. 2.

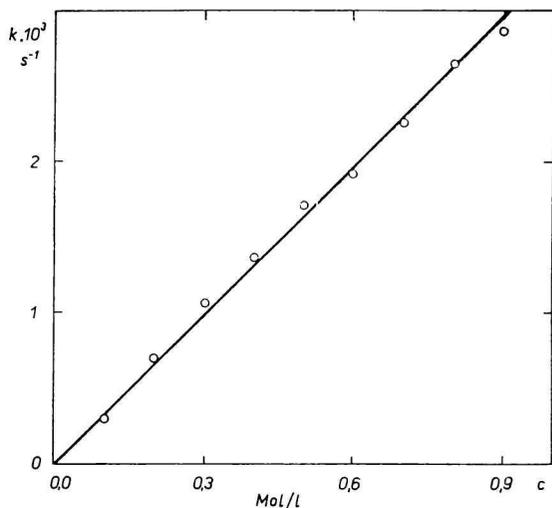


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Chloridionenkonzentration.

10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-1} M-NaH₂PO₂, $3 \cdot 10^{-1}$ M-H₃O⁺-Ionen; $t = 20^\circ\text{C}$; $\mu = 1,0$.

In Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante wesentlich (Abb. 2). Aus der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten werden die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 12,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 28 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Die Induktionsperiode der Reduktion der Bromate

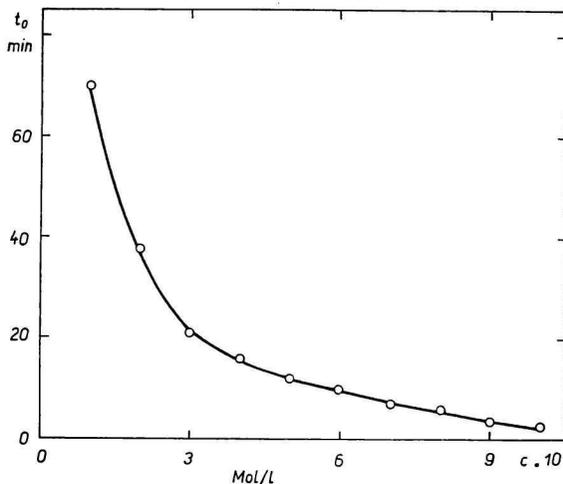


Abb. 5. Abhängigkeit der Induktionsperiode von der Chloridionenkonzentration. Experimentelle Bedingungen wie bei Abb. 4.

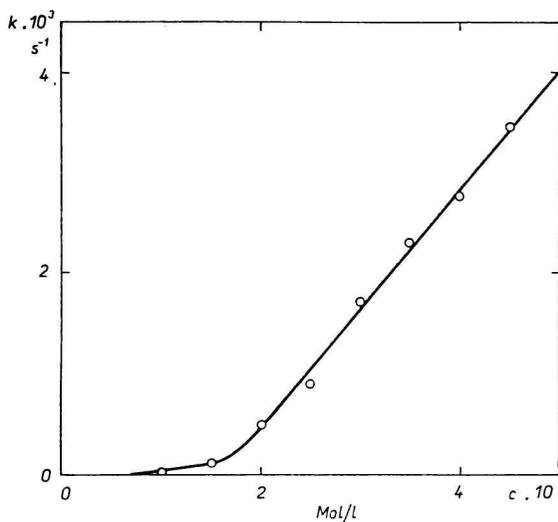


Abb. 6. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionenkonzentration.

$10^{-3} \text{ M-NaBrO}_3$, $10^{-1} \text{ M-NaH}_2\text{PO}_2$, $3 \cdot 10^{-1} \text{ M-Cl}^-$ -Ionen; $t = 20^\circ\text{C}$; $\mu = 1,0$.

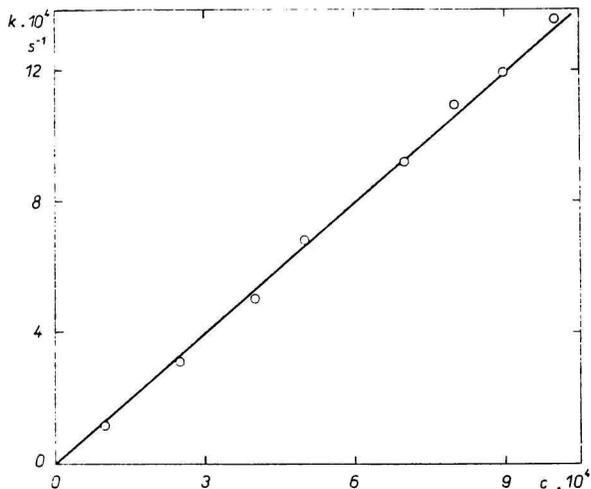


Abb. 7. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der Bromate.

$10^{-1} \text{ M-NaH}_2\text{PO}_2$, $3 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; $t = 20^\circ\text{C}$.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke
 10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-1} M-NaH₂PO₂, $3 \cdot 10^{-1}$ M-HCl; $t = 20^\circ\text{C}$

μ	$10^3 k$ (s ⁻¹)
0,4	1,4
0,8	1,4
1,4	1,6 ₅

verringert sich auch in diesem Medium nichtlinear mit der Temperatur (Abb. 3, Kurve 2). Mit steigender Konzentration der Chloridionen bei konstanter Ionenstärke und bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration wächst die Geschwindigkeitskonstante linear an (Abb. 4), die Induktionsperiode verkleinert sich exponential gemäß der Formel $t_0 = e^{-ac}$, wo $a = 3,45$ (Abb. 5). Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration wächst die gemessene Geschwindigkeitskonstante linear im Konzentrationsbereich 0,2–0,45 M der Wasserstoffionen an (Abb. 6), die Induktionsperiode sinkt exponential gemäß der Formel $t_0 = e^{-ac}$, wo $a = 8,05$. Mit ansteigender Konzentration der Bromate nimmt die Geschwindigkeitskonstante zu (Abb. 7). Mit anwachsender Ionenstärke des Elektrolyten ändert sich die Geschwindigkeitskonstante im Bereich $\mu = 0,4-1,4$ nicht (Tabelle 1).

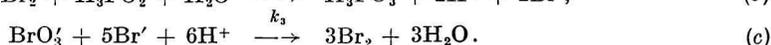
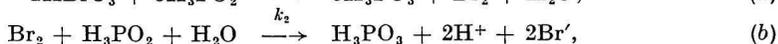
Diskussion

Im Falle der Oxydation der hypophosphorigen Säure durch Bromate handelt es sich offensichtlich um eine sauer katalysierte Reaktion. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit ansteigender Wasserstoffionenkonzentration in einem größeren Konzentrationsbereich linear zu. Die von uns ermittelte Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 17,8$ kcal mol⁻¹ ist vergleichbar mit der Aktivierungsenthalpie für die Reaktion der hyperphosphorigen Säure mit Brom $\Delta H^\ddagger = 18,2$ kcal mol⁻¹ [14] und mit der Aktivierungsenthalpie für die Reaktion der hypophosphorigen Säure mit Jodaten $\Delta H^\ddagger = 17,0$ kcal mol⁻¹ [15]. Die angeführten Gegebenheiten stellen ein Zeugnis zugunsten eines tautomeren Mechanismus bei der dem Studium unterzogenen Reaktion aus.

Die Reduktion der Bromate durch Hypophosphite gemäß [21] wird durch folgende stöchiometrische Gleichung dargestellt:



Die Autoren [21] machen auf die katalytische Wirkung der Bromidionen auf die Oxydation der Hypophosphite durch Bromate aufmerksam. Im Hinblick auf das Angeführte, ebenso auch in Anbetracht des Auftretens der Induktionsperiode, verläuft die Reduktion der Bromate im Überschuß der Hypophosphite konsekutiv wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Unter den angeführten drei Reaktionen ist die Reaktion (a) die langsamste, welche die Induktionsperiode der Kinetik der Reduktion der Bromate bewirkt. Nach dem Verstreichen der Induktionsperiode entspricht in der Folge die gemessene Geschwindigkeitskonstante den Reaktionen (b) und (c). In dieser Reaktionsphase kann die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe die Umwandlung der inaktiven hypophosphorigen Säure in ihre aktive Form gemäß einem tautomeren Mechanismus sein.

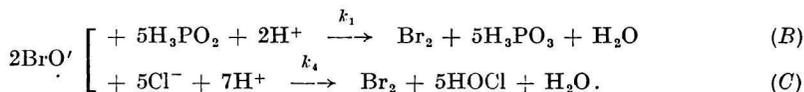
Die Reihenfolge der Reaktionen (a), (b) und (c) kann man vereinfacht durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



Es handelt sich um den Fall einer dreistufigen, konsekutiven Konkurrenzreaktion, deren formale Kinetik bisher keiner Lösung zugeführt wurde. *Frost* und *Schwemer* [22] erbrachten die Lösung einer zweistufigen, konsekutiven Konkurrenzreaktion mit Hilfe dimensionsloser Parameter.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der Bromate (Abb. 7) scheint im Widerspruch mit der Kinetik der ersten Ordnung zu stehen. Es ist jedoch möglich, diese durch den autokatalytischen Charakter der Folge der Reaktionen (a) bis (c) zu erklären. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der ersten Ordnung von der Konzentration des Oxydationsreagens beobachteten desgleichen z. B. *Krishna* und *Sinha* [23] bei der Oxydation der Tl^+ -Ionen durch Ce^{4+} -Ionen, was von ihnen genauso durch den autokatalytischen Charakter der Reaktion ausgedeutet wird.

Die Induktionsperiode der dem Studium unterstellten Reaktion verkleinert sich mit ansteigender Temperatur (Abb. 3), was dem Ansteigen der Geschwindigkeit der Reaktion (a) entspricht. Die Verkleinerung der Induktionsperiode mit anwachsender Wasserstoffionenkonzentration weist auf deren saure Katalyse hin. Die Erniedrigung der Induktionsperiode mit zunehmender Cl^- -Ionenkonzentration wird offenkundig durch eine raschere Parallelreaktion der Bromate mit den Chloriden bewirkt, bei welcher gleichfalls Brom entsteht:



In Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure muß nicht mehr die tautomere Umagerung der inaktiven hypophosphorigen Säure in deren aktive Form jene die Geschwindigkeit bestimmende Stufe sein. Es kommt hier ein komplizierterer Reaktionsmechanismus in Frage, weil die Cl^- -Ionen direkt mit den Bromaten in Reaktion treten und gleichzeitig die Reaktion (b) katalysieren. Davon legt auch der niedrigere Wert der Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger = 12,8 \text{ kcal mol}^{-1}$), als in den obenangeführten Fällen, Zeugnis ab.

Literatur

1. Lewin M., Avrahami M., *Bull. Res. Council Israel* **5A**, 56 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 8305i (1956).
2. Abel E., *Helv. Chim. Acta* **33**, 785 (1956).
3. Sigalla J., *J. Chim. Phys.* **55**, 758 (1958).
4. Treindl L., Kostrová E., *Chem. Zvesti* **19**, 34 (1965).
5. Indelli A., Nollan G., Amis E. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3233 (1960).
6. Rykov A. G., Vasiljev V. Ja., Jakovlev G. H., *Radiochimija* **8**, 33 (1966).
7. King D. E. C., Lister M. W., *Can. J. Chem.* **46**, 279 (1968).
8. Mitchell A. D., *J. Chem. Soc.* **117**, 957 (1920).
9. Mitchell A. D., *J. Chem. Soc.* **117**, 1322 (1920).
10. Mitchell A. D., *J. Chem. Soc.* **119**, 1266 (1921).
11. Mitchell A. D., *J. Chem. Soc.* **121**, 1624 (1922).
12. Mitchell A. D., *J. Chem. Soc.* **123**, 629 (1923).
13. Griffith R. O., McKeown A., Taylor R. P., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 752 (1940).
14. Griffith R. O., McKeown A., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 530 (1934).
15. Hayward P., Yost D. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 915 (1949).
16. Carroll R. L., Thomas L. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1376 (1966).
17. Mishra S. K., Gupta J. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1643 (1967).
18. Ben-Zvi E., *Inorg. Chem.* **6**, 1143 (1967).
19. Jenkins W. A., Yost D. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 297 (1959).
20. Rupp E., Kroll, *Arch. Pharm.* **249**, 493 (1911).
21. Schwicker A., *Z. Anal. Chem.* **110**, 161 (1937).
22. Frost A. A., Schwemer W. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1268 (1952).
23. Krishna B., Sinha B. P., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **212**, 155 (1959).

Übersetzt von K. Ulrich