

# Kinetik der Oxydation von Ferro-Ion durch salpetrige Säure

Von

E. ABEL, H. SCHMID und F. POLLAK

korr. Mitgl. d. Akad.  
d. Wissenschaften

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure wird in weitem Umfange untersucht. Die Oxydation verläuft über drei Parallellinien. Ihr Mechanismus wird entwickelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird quantitativer Berechnung zugeführt.

In Verfolg der seinerzeit<sup>1</sup> entwickelten Theorie, wonach die Kinetik der *Salpetersäure* in weitem Umfange auf die Kinetik der *salpetrigen Säure* zurückzuführen ist, haben wir bereits vor geraumer Zeit die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz durch  $\text{HNO}_2$  eingehend untersucht, die Publikation der Untersuchung aber — teils aus äußeren Gründen, teils in der Absicht, gelegentlich noch einige Beobachtungen<sup>2</sup> nachzutragen — bisher unterlassen. Inzwischen ist das gleiche Problem, wie wir zunächst der freundlichen Übermittlung eines Separatums entnahmen, auch von E. SCHRÖER<sup>3</sup> bearbeitet worden, und so sei die Veröffentlichung unserer eigenen Untersuchung nicht länger verzögert, zumal uns unsere Ergebnisse in wesentlichen Punkten über die des genannten Forschers hinauszugehen scheinen.

Die in Rede stehende Oxydation verläuft nach der Brutto-reaktion



Ihr Gleichgewicht liegt nicht so weitgehend extrem, daß dessen Lage nicht auch in Hinblick auf die Kinetik beachtlich wird. Aus der Änderung der freien Energie<sup>4</sup> bei 25°,  $\Delta F_{29,8}^0 = -5410$ <sup>5</sup>, folgt

<sup>1</sup> E. ABEL und H. SCHMID, Z. physik. Chem. **132** (1928) 55.

<sup>2</sup> Vgl. S. 135, Anm. 31.

<sup>3</sup> E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 20.

<sup>4</sup>  $\text{HNO}_2(aq)$ ,  $\text{NO}(g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(l)$ .

<sup>5</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. REDLICH, Wien, Julius Springer (1927) 559 f.

$$K_{298} = 9 \cdot 2 \cdot 10^3,$$

also bei größenordnungsmäßiger Identifizierung von  ${}_eK$  mit  $K$

$$K = \frac{[Fe^{***}]_{P_{NO}}}{[Fe^{**}][HNO_2][H^*]} \sim 10^4;$$

dies bedeutet, daß bei  $p_{NO} \sim 1$  Atm.,  $[H^*] \sim 0.1$  und sonstigen Konzentrationen in der Größenlage von Millimol/L, unseren durchschnittlichen Versuchsbedingungen, ein entsprechender Überschuß des einen der beiden restlichen Linkspartner den Verlauf hinlänglich „vollständig“ zu gestalten vermag, um die Gegenreaktion kinetisch vernachlässigen zu können. Nichtsdestoweniger haben wir uns, schon mit Rücksicht auf die Unsicherheit, die die Einführung von Konzentrationen (an Stelle von Aktivitäten) bedingt, innerhalb des von uns benützten Konzentrationsgebiets über die erzielbaren Ausbeuten in einigen Handversuchen zu orientieren versucht, und haben weiterhin zu unserer Information, ohne hiebei besondere Genauigkeit anzustreben, auch einige Gleichgewichtsbestimmungen durchgeführt, die uns über die ungefähre Gleichgewichtslage bei erheblicher ionaler Konzentration ( $j \sim 2$ ) unterrichten sollten.

Die genannte Oxydation verlangt die Berücksichtigung der bekannten Anlagerungsreaktion von NO an Ferro-Ion<sup>6</sup>

$Fe^{**} + NO = FeNO^{*7}$  (Gleichgewichtskonstante  $\Gamma \left( = \frac{[Fe^{**}]_{P_{NO}}}{[FeNO^{*}]} \right)$ )  
in doppelter Weise: einerseits verringert diese die Ferro-Ionenkonzentration

$$[Fe^{**}] = (Fe^{**})^s \frac{\Gamma}{\Gamma + P_{NO}} = (Fe^{**}) \frac{\Gamma}{\Gamma'} = z(Fe^{**}),$$

andererseits verschiebt sie hinsichtlich des in Freiheit gesetzten Stickoxyds die stöchiometrischen Beziehungen des reinen Oxydationsvorganges. Sind  $a$  und  $a - \xi$  zwei (analytische) Gehalte an Ferrosalz (Mol/L), so ist bei Gleichgewicht unter konstant gehaltenem NO-Druck ( $p_{NO}$ ) die Differenz ( $\Delta_a$ ) angelagerten Stickoxyds

<sup>6</sup> Wir nehmen das Ferrosalz (Ferrosulfat) in seinen beiden „Molekülformen“ als praktisch vollständig dissoziiert an.

<sup>7</sup> In Hinblick auf einzelne Literaturstellen (vgl. L. CAMBI, Atti Accad. Lincei (Roma) Rend. (6) 9 (1929) 519) wurde auf allfällige Oxydationswirkung von NO auf  $Fe^{**}$  geachtet, doch konnte eine solche im Rahmen unserer Versuche in keiner Weise festgestellt werden.

<sup>8</sup> Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Mol/L).

$$\Delta_{\alpha} = \frac{p_{\text{NO}}}{\Gamma'} \xi,$$

und ist  $\xi$  der Abnahme an Ferrosalz im Wege seiner Oxydation durch salpetrige Säure zugeordnet, so daß  $\xi = -\Delta(\text{Fe}^{2+}) = -\Delta(\text{HNO}_2) = \Delta(\text{Fe}^{3+})$ , so ist die Gesamtzahl ( $x$ ) der hiebei in Freiheit gesetzten Mole NO

$$x = \xi + \Delta_{\alpha} = \frac{\Gamma' + p_{\text{NO}}}{\Gamma'} \xi = \frac{\Gamma + 2 p_{\text{NO}}}{\Gamma + p_{\text{NO}}} \xi = \frac{\Gamma''}{\Gamma'} \xi = \beta \xi.$$

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $\Gamma$  verdankt man insbesondere den Untersuchungen von W. MANCHOT<sup>9</sup>. Die Konstante beträgt bei 25°, ausgedrückt in Atm., 1'51; einige informative Messungen (Tab. 1), die wir selbst bei 25° unter einem NO-Druck von rund 1 Atm. im Wege der Bestimmung des von Ferrosulfat (verschiedener Konzentrationen) absorbierten Stickoxyds ausgeführt haben, bestätigen den genannten Zahlenwert<sup>10</sup>. Für  $p_{\text{NO}} = 0'95$  Atm., unseren durchschnittlichen NO-Druck, wird somit  $\alpha = \frac{1'51}{2'46} = 0'613$ ,  $\beta = \frac{3'41}{2'46} = 1'385$ .

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	[Fe <sup>2+</sup> ]	[FeNO <sup>2+</sup> ]	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	p <sub>NO</sub>	$\Gamma$
51	0'00245	0'00152	0'0121	0'955	1'54
46, 47	0'00489	0'00304	0'0243	0'952	1'53
53	0'00996	0'00590	0'0486	0'942	1'59
54, 55	0'01004	0'00582	0'1075	0'952	1'63

Mittel 1'57

Zur Ermittlung des Grades der „Vollständigkeit“ unserer Reaktion wurde unter den in Tab. 2 angeführten Ausgangsbedingungen in Gegenwart unterschüssiger salpetriger Säure (HNO<sub>2</sub>) die Oxydation von an NO (von rund 1 Atm.) gesättigten Ferro-Ferri-sulfatlösungen unter Ausschluß jeder Übersättigungsmöglichkeit (vgl. w. u.) bis zur Konstanz der ermittelten Gasmenge ( $x_{\infty}$ ) verfolgt und letztere mit  $\beta \cdot (\text{HNO}_2)$  ( $=\bar{x}$ ) zusammengehalten; die Reaktion ist praktisch vollständig.

<sup>9</sup> W. MANCHOT, Z. anorg. Chem. **140** (1924) 22; vgl. auch G. HÜFNER, Z. physik. Chem. **59** (1905) 416; W. MANCHOT und K. ZECHENTMAYER, Liebigs Ann. Chem. **350** (1906) 368; F. L. USHER, Z. physik. Chem. **62** (1908) 622; W. MANCHOT und F. HÜTTNER, Liebigs Ann. Chem. **372** (1910) 153; W. MANCHOT und E. MERRY, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1601; W. MANCHOT, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1614; R. THOMAS und E. TH. WILLIAMS, J. chem. Soc. London **119** (1921) 749; L. MOSER und E. R. HERZNER, Z. analyt. Ch. **64** (1924) 81.

<sup>10</sup> Wir verwenden im folgenden den von W. MANCHOT angegebenen, wohl genaueren Wert.

Tabelle 2.

 $p_{\text{NO}} = 0.98 \text{ Atm.}$ 

Versuchs-Nr.	Ausgangskonzentrationen				$\frac{x_{\infty}}{x}$
	(Fe <sup>••</sup> )	(Fe <sup>•••</sup> )	(HNO <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
23, 24, 25	0.0133	0.0143	0.00493	0.1092	0.96
21, 22	0.0159	0.0134	0.00969	0.1079	0.96
40, 41	0.0170	0.0288	0.01000	0.1154	0.92

In gleichfalls mit unterschüssiger salpetriger Säure durchgeführten Gleichgewichtsversuchen (vgl. oben) (Tab. 3) wurde zunächst die restliche HNO<sub>2</sub> nach der Methode von W. M. FISCHER, N. STEINBACH und A. SCHMIDT<sup>11</sup> quantitativ erfaßt, wodurch unter Einem einer Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Analyse wirksam begegnet ist, worauf die Ermittlung des Gehaltes an Gesamt- und Ferroeisen (Sulfat), sowie — in einem aliquoten Teil — an (H<sup>•</sup>) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erfolgte; für die Ermittlung von [H<sup>•</sup>] tritt der Einfluß der ionalen Konzentration in Hinblick auf die Gegenwart von (H<sup>•</sup>) aus der ersten (vollständigen) Dissoziation der Schwefelsäure weitgehend zurück; für höhere ionale Gehalte wird man in Verfolg der Messungen von J. SHRAWDER und I. A. COWPERTHWAITTE<sup>12</sup> mit  $\epsilon_{\text{KHSO}_4} = 0.038$  (25°) wohl kaum einen merklichen Fehler zu gewärtigen haben.

Tabelle 3.

 $j^{13} \sim 2.0; 25^\circ \text{ C.}$ 

Richtung	Gleichgewichtskonzentrationen						
	(Fe <sup>••</sup> )	[Fe <sup>••</sup> ]	[Fe <sup>•••</sup> ]	[HNO <sub>2</sub> ] · 10 <sup>3</sup>	[H <sup>•</sup> ]	$p_{\text{NO}}$	$\epsilon_{\text{K}} \cdot 10^{-4}$
Fe <sup>••</sup> → Fe <sup>•••</sup> } }	0.101	0.061	0.092	1.21	0.040	0.97	3.0
	0.096	0.059	0.104	1.69	0.032	0.96	3.1
Fe <sup>•••</sup> → Fe <sup>••</sup> } }	0.103	0.063	0.112	1.54	0.034	0.97	3.3
	0.045	0.026	0.133	8.8	0.014	0.95	3.7

Die genannten Messungen geben die Grundlage zur kinetischen Verfolgung der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure an Hand des entwickelten Stickoxyds, sofern hinsichtlich des letzteren während des Reaktionsablaufes für dauernden Bestand des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Lösung und Gasraum Sorge getragen ist; hierfür ist wieder Bedingung, daß sich

<sup>11</sup> W. M. FISCHER und N. STEINBACH, Z. anorg. Chem. 78 (1912) 134; W. M. FISCHER und A. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 179 (1929) 332; vgl. auch W. M. FISCHER und A. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 693.

<sup>12</sup> J. SHRAWDER und I. A. COWPERTHWAITTE, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2340; vgl. auch W. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 860.

<sup>13</sup>  $j$  = ionale Konzentration.

das  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{FeNO}^{2+}$ -Gleichgewicht relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend schnell einstellt, eine Voraussetzung, die wohl als erfüllt angesehen werden darf<sup>14</sup>: aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgt diese Einstellung beiderseits praktisch momentan.

Die experimentelle Schaffung solch dauernden Verteilungsgleichgewichtes gipfelte offenbar in dem Erfordernis, die von vornherein mit NO definierten Druckes gesättigte Reaktionslösung in entsprechender NO-Atmosphäre<sup>15</sup> bei konstanter Temperatur dauernd in so heftiger Bewegung zu halten, daß das jeweilige Ausmaß des vorhandenen Stickoxyds von Veränderungen (Vergrößerungen) der Schüttelgeschwindigkeit unabhängig wird<sup>16</sup>. Zur Erreichung dieses Zieles konnten wir uns mit Vorteil im Wesen der Versuchsanordnung bedienen, die in unserem Institute für ähnliche Zwecke ausgearbeitet worden war, und auf die daher an dieser Stelle bloß verwiesen sei<sup>17</sup>. Die Auffangung des Stickoxyds geschah über an NaCl und NO gesättigter wässriger Lösung, deren Wasserdampfdruck bei Bemessung von  $p_{\text{NO}}$  Berücksichtigung fand; letzterer betrug unter normalen Verhältnissen mit Rücksicht auf den (nicht sehr wechselnden) Barometerstand rund 0,95 Atm.; bei Versuchen mit erniedrigtem NO-Druck wurde der gewünschte Unterdruck durch entsprechende Einstellung des Hg-Niveaugefäßes sorgfältig aufrecht erhalten. Die Reaktionsauslösung erfolgte durch in geeigneter Weise bewerkstelligten Bruch eines  $\text{NaNO}_2$  enthaltenden Glaskügelchens. Die Versuchstemperatur betrug 25,0° C. Die verwendeten Reagenzien ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) waren MERCK'scher bzw. KAHLBAUM'scher Herkunft („pro analysi“); Lösungswasser doppelt destilliert.

#### Rolle des Ferro- und des Ferri-Ions.

Aus Tab. 4 ergibt sich Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Ferrosalz-Gehalt, mithin in Hinblick auf die Beziehung<sup>18</sup> zwischen letzterem und  $[\text{Fe}^{2+}]$  auch *Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und der Konzentration an Ferro-Ionen*.

<sup>14</sup> Wir haben uns dessen durch besondere Versuche versichert.

<sup>15</sup> Die Entlüftung der gesamten Apparatur erfolgte mittels reinsten Stickstoffs.

<sup>16</sup> Der Umstand, daß NO einer doppelten Quelle entstammt, läßt diese Unabhängigkeit nicht ganz leicht erreichen, doch war sie, wie Parallelversuche zeigten, praktisch durchaus vorhanden; immerhin wird man diesem Sachverhalt einzelne Unebenheiten im Gesamtbild unbedenklich zuschreiben dürfen.

<sup>17</sup> Vgl. z. B. E. ABEL, H. SCHMID und J. WEISS, Z. physik. Chem. (A) 147 (1930) 69.

<sup>18</sup> Siehe S. 126.

Tabelle 4.

$[H^*] \pm 0'11^{19}$ ;  $p_{NO} = 0'95$  Atm.

Versuchs-Nr.	$[HNO_2]^{20}$	(Fe <sup>••</sup> )	$v_0 \cdot 10^5$ <sup>21</sup>	$\frac{v_0}{(Fe^{••})}$	$\frac{v_0}{(Fe^{••})[HNO_2]}$	$\frac{v_0}{(Fe^{••})[HNO_2]^2} \cdot 10^{-2}$
8		0'00397	6'7	0'017		
3		0'00793	14'3	0'018		
11	0'00486	0'01586	26'0	0'016		
12		0'03172	38'0	0'012		
		Mittel	0'016		3'3	6'8
64		0'00198	5'9	0'030		
20	0'00960	0'00798	37'0	0'046		
17		0'01590	65'0	0'041		
		Mittel	0'039		4'0	4'1
66		0'00079	17'4	0'22		
59	0'02910	0'00264	57'4	0'22		
		Mittel	0'22		7'5	2'6

Die — vorauszusehende — *Einflußlosigkeit von Ferrisalz* zeigt Tab. 5.

Tabelle 5.

$p_{NO} = 0'95$  Atm.

Versuchs-Nr.	$[H^*]_m$	$[HNO_2]$	(Fe <sup>••</sup> )	(Fe <sup>•••</sup> )	$v_0 \cdot 10^5$
17				0'0012 <sup>22</sup>	65'0 <sup>23</sup>
22	0'097	0'00969	0'0159	0'0268	60'0
1				0'0006 <sup>22</sup>	10'0
40 <sup>24</sup>	0'071	0'00486	0'0079	0'0554	11'2 <sup>25</sup>

<sup>19</sup>  $(H_2SO_4) = 0'1078$  m.

<sup>20</sup> Dissoziation der salpetrigen Säure kommt in Hinblick auf die Vorlage von  $[H^*]$  bei keinem unserer Versuche merklich in Betracht; daher  $[HNO_2] \doteq (HNO_2)$ .

<sup>21</sup>  $v_0 = \left( \frac{d(NO)}{dt} \right)_{t=0}$ , graphisch ermittelt aus dem zeitlichen Verlauf der NO-Entwicklung (Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten); die angegebenen Konzentrationen (der Einfachheit halber ohne Index) beziehen sich demgemäß ebenfalls auf  $t=0$ . — Die gleichfalls zu NO führende Selbstzersetzung ( $s$ ) der salpetrigen Säure (E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **132** (1928) 55; **134** (1928) 279; **136** (1928) 135, 419, 430) verlangt unter Umständen an  $v_0$  eine Korrektur, die gemäß  $\left( \frac{d(NO)}{dt} \right)_s = \frac{2}{3} \frac{46 + 11j}{p_{NO}^2} [HNO_2]^4 (25^\circ)$  leicht anzubringen ist; sie wird für  $p_{NO} \doteq 1$  Atm. erst bei  $[HNO_2] \sim > 0'02$  merklich.

<sup>22</sup> Ferrigehalt des Ferrosulfats, gelinder Oxydation durch Luft entstammend.

<sup>23</sup>  $[H^*]$  bei Versuch 17 etwas größer als bei Versuch 22; vgl. w. u.

<sup>24</sup> Unter anderen Bedingungen ausgeführt (vgl. Tab. 13), für obige Konzentrationen umgerechnet.

<sup>25</sup>  $[H^*]$  bei Versuch 40 etwas größer als bei Versuch 1; vgl. w. u.

## Rolle der salpetrigen Säure.

Bereits aus den beiden letzten Kolumnen der Tabelle 4 ergibt sich, daß *die Ordnung in bezug auf HNO<sub>2</sub> zwischen 1 und 2 gelegen ist*; noch viel deutlicher tritt diese Sachlage in Tab. 6 hervor, in der [HNO<sub>2</sub>] in weitem Intervall variiert ist.

Tabelle 6.

 [H<sup>+</sup>] = 0.11, p<sub>NO</sub> = 0.95 Atm.

Versuchs-Nr.	[HNO <sub>2</sub> ]	(Fe <sup>++</sup> )	v <sub>0</sub> · 10 <sup>5</sup>	$\frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]}$	$\frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]^2} \cdot 10^{-2}$
68	0.0003	0.0317	1.5	1.6	53
67	0.0006	0.0317	2.7	1.4	23
80	0.0010	0.0080	1.5	1.9	19
90	0.0012	0.0080	1.9	2.0	17
79	0.0015	0.0080	2.6	2.2	15
15	0.0019	0.0159	7.7	2.5	13
78	0.0030	0.0080	7.3	3.0	10
3	0.0049	0.0080	14.3	3.7	7.6
23	0.0049	0.0133	18.0	2.7	5.5
11	0.0049	0.00159	26.0	3.4	6.9
77	0.0075	0.0080	20.0	3.4	4.5
20	0.0097	0.0080	37.0	(4.8)	(4.9)
64	0.0097	0.0020	6.0	3.1	3.2
17	0.0097	0.0159	65.0	4.2	4.3
76	0.0125	0.0080	41.9	4.2	3.4
65	0.0145	0.0020	14.1	4.9	3.4
81	0.0170	0.00105	9.1	5.1	3.0
86	0.0170	0.00105	10.7	(6.0)	(3.5)
75	0.0175	0.00105	9.8	5.3	3.0
63	0.0194	0.0020	18.4	4.8	2.5
56	0.0194	0.0079	79.0	5.2	2.7
73	0.0210	0.00105	12.2	5.5	2.6
74	0.0230	0.00105	14.7	6.1	2.6
62	0.0242	0.00120	19.0	6.5	2.7
66	0.0291	0.00079	17.4	7.6	2.6
59	0.0291	0.0026	57.4	7.5	2.6

Die — unter Rücksichtnahme auf (Fe<sup>++</sup>) berechneten — Quotienten von Geschwindigkeit  $v_0$  und [HNO<sub>2</sub>] konvergieren mit *sinkender*, jene von Geschwindigkeit und [HNO<sub>2</sub>]<sup>2</sup> mit *steigender* Konzentration an [HNO<sub>2</sub>] sichtlich gegen konstante Grenzwerte. Dies bedeutet für ledigliche Variation der Salpetrigsäure-Konzentration einen linearen Zusammenhang zwischen letzterer und dem erstgenannten Quotienten, demnach in Hinblick auf die Proportionalität zwischen  $v$  und (Fe<sup>++</sup>):

$$v = \frac{d(\text{NO})}{dt} = (\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2] \{ \bar{x}_1 + \bar{x}_2 [\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten, wie sich diese unter den angegebenen Versuchsbedingungen ( $[H^+] = 0.11$ ;  $p_{NO} = 0.95$  Atm.) bei kritischer Diskussion des Gesamtbildes ergeben,

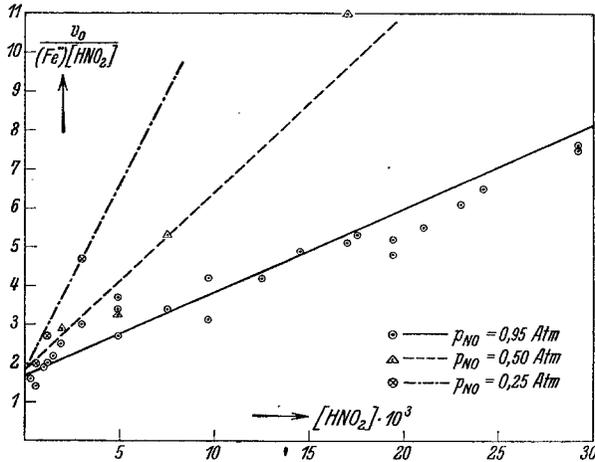


Fig. 1.

$$\bar{x}_1 = 1.7; \quad \bar{x}_2 = 2.1 \cdot 10^2$$

(vgl. Fig. 1), bzw. da  $(Fe^{2+}) = \frac{[Fe^{2+}]}{\alpha}$  und  $\frac{d(NO)}{dt} = \beta \frac{d(Fe^{2+})}{dt}$ ,

$$\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = - \frac{d(HNO_2)}{dt} = - \frac{d(Fe^{2+})}{dt} = [Fe^{2+}][HNO_2] \{x_1 + x_2 [HNO_2]\},$$

wo

$$x_1 = \frac{\bar{x}_1}{\rho}, \quad x_2 = \frac{\bar{x}_2}{\rho}, \quad \rho = \alpha\beta = \frac{\Gamma\Gamma''}{\Gamma'^2} = \frac{\Gamma(\Gamma + 2p_{NO})}{(\Gamma + p_{NO})^2},$$

demnach unter den angegebenen Versuchsbedingungen ( $\rho = 0.613 \cdot 1.385 = 0.85$ )

$$x_1 = 2.0; \quad x_2 = 2.5 \cdot 10^2.$$

Die zeitliche Verfolgung der Oxydation (bei konstantem  $[H^+]$  und  $p_{NO}$ ) an Hand des entwickelten NO ( $x$ ) führt demzufolge, wenn  $a$  und  $b$  die (analytischen) Anfangsgehalte an Ferrosalz und salpetriger Säure sind, zur Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \bar{x}_1 (a - \xi)(b - \xi) \{1 + \gamma(b - \xi)\},$$

wo  $\xi = \frac{x}{\beta}$ ,  $\gamma = \frac{\bar{x}_2}{x_1} = \frac{x_2}{x_1}$ , oder unter Einführung

$$a\beta = \bar{a}, \quad b\beta = \bar{b}, \quad b + \frac{1}{\gamma} = b^*, \quad b^*\beta = \bar{b}^*, \quad \bar{x}_2^* = \frac{\bar{x}_2}{\beta^2} = \frac{x_2 \alpha}{\beta^2} = x_2 \frac{\Gamma\Gamma'}{\Gamma''^2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \bar{\alpha}_2^* (\bar{a} - x) (\bar{b} - x) (\bar{b}^* - x)$$

und integriert

$$\alpha_2 \alpha t = \frac{1}{(\bar{a} - \bar{b})(\bar{a} - \bar{b}^*)} \ln \frac{\bar{a}}{\bar{a} - x} + \frac{\gamma}{\bar{a} - \bar{b}} \ln \frac{\bar{b}}{\bar{b} - x} - \frac{\gamma}{\bar{a} - \bar{b}^*} \ln \frac{\bar{b}^*}{\bar{b}^* - x}.$$

Tab. 7 gibt ein Beispiel der solcherweise durchgeführten Errechnung von  $\alpha_2 \alpha$ , dessen Konstanz (Gangfreiheit), wie man durch Probieren findet, an  $\gamma \sim 120$  geknüpft ist, welcher Betrag in der Tat dem Verhältnis  $\frac{\bar{\alpha}_2}{\alpha_1} = \frac{210}{1.7} = 124$  entspricht; in befriedigender Übereinstimmung mit den oben angeführten Mittelwerten folgt aus dem zeitlichen Verlauf der Oxydation

$$\alpha_2 = \frac{1.83 \cdot 10^2}{0.613} = 3.0 \cdot 10^2; \quad \alpha_1 = \frac{3.0 \cdot 0^2}{120} = 2.5.$$

Tabelle 7.

Versuchs-Nr. 76.  $a = 0.00798$ ;  $b = 0.0152$ ;  $[H^+] = 0.12$ ;  $p_{NO} = 0.95$  Atm.;  $\gamma = 120$ .

$t$ Min.	$x \cdot 10^3$	$\alpha_2 \alpha \cdot 10^{-2}$
1	0.38	(1.44)
2	0.86	1.65
4	1.69	1.80
6	2.40	1.85
9	3.28	1.98
12	4.00	1.90
15	4.60	1.84
20	5.36	1.86
25	5.98	1.81
30	6.55	1.85
40	7.32	1.78
$\infty$	11.05	—

Mittel 1.83

Unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen ( $[H^+]$ ,  $p_{NO}$ ) entartet die Ordnung in bezug auf  $HNO_2$  für sehr niedrige bzw. sehr hohe  $HNO_2$ -Konzentrationen zur Ordnung 1 bzw. 2, so daß dann die Reaktion, unter Einbeziehung von  $(Fe^{2+})$ , zweiter bzw. dritter Ordnung wird. Für den ersteren Fall sei in Tab. 8 ein Beispiel gegeben, das des weiteren in Hinblick auf den Überschub von  $(Fe^{2+})$  gegen  $(HNO_2)$  monomolare Berechnung gestattet; aus der diesbezüglichen Konstante ergibt sich

$$\alpha_1 = \frac{2.3 \cdot 0.58 \cdot 10^{-2}}{(Fe^{2+})_m \rho} = 2.0^{26}.$$

<sup>26</sup> Genauer:  $\frac{2.0}{1 + \gamma [HNO_2]_m} = 1.8$ .

Tabelle 8.

Versuchs-Nr. 79.  $a=0\cdot00798$ ;  $b=0\cdot00150$ ;  $[H^+]=0\cdot11$ ;  $p_{NO}=0\cdot95$  Atm.

$t$ Min.	$x \cdot 10^3$	$10^2 \cdot \frac{1}{t} \lg \frac{\bar{b}}{b-x}$
4	0\cdot10	0\cdot54
6	0\cdot16	0\cdot58
10	0\cdot26	0\cdot58
15	0\cdot38	0\cdot58
20	0\cdot49	0\cdot59
25	0\cdot59	0\cdot58
31	0\cdot70	0\cdot58
40	0\cdot84	0\cdot57
$\infty$	2\cdot07	—
		Mittel 0\cdot58

## Rolle des Wasserstoff-Ions.

Über die Rolle des  $H^+$ -Ions informiert Tab. 9, Fig. 2: *die Geschwindigkeit steigt bei sonst konstant gehaltenen Verhältnissen*

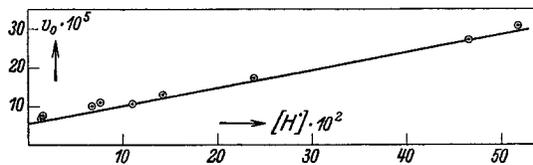


Fig. 2.

*linear mit  $[H^+]$  an.* Unter den betreffenden Versuchsbedingungen ( $(Fe^{2+})=0\cdot00793$ ,  $[HNO_2]=0\cdot00486$ ,  $p_{NO}=0\cdot95$  Atm.) ergibt sich

Tabelle 9.

 $(Fe^{2+})=0\cdot00793$ ;  $[HNO_2]=0\cdot00486$ ;  $p_{NO}=0\cdot95$  Atm.

Versuchs-Nr.	$[H^+]^{27}$	$v_0 \cdot 10^5$	$\frac{v_0 \cdot 10^5 \cdot 5\cdot5}{[H^+]}$
33	0\cdot013	7\cdot0	
30	0\cdot015	7\cdot6	
1	0\cdot067	10\cdot0	
40 <sup>28</sup>	0\cdot075	11\cdot2	
Tab. 6, Fig. 1	0\cdot11	10\cdot5	45 <sup>29</sup>
20 <sup>28</sup>	0\cdot142	13\cdot0	53
7	0\cdot238	17\cdot0	48
36	0\cdot466	27\cdot0	46
85 <sup>28</sup>	0\cdot518	30\cdot8	49

<sup>27</sup> Bezüglich der Berechnung s. S. 128.<sup>28</sup> Der Versuch, unter anderen Konzentrationsbedingungen (vgl. Tab. 13) ausgeführt, wurde auf die hier in Rede stehenden Verhältnisse umgerechnet.<sup>29</sup> Siehe nachfolgende Anmerkung.

nach Fig. 2<sup>30</sup>:

$$v_0 = (5.5 + 45[\text{H}']) \cdot 10^{-5},$$

also

$$\begin{aligned} \frac{v_0}{0.00793 \cdot 0.00486} &= \bar{x}_1 + \bar{x}_2 \cdot 0.00486 = 1.42 + 11.6[\text{H}'] = \\ &= \bar{k}'_1 + \bar{k}''_1[\text{H}'] + 2.1 \cdot 10^2 \cdot 0.00486, \end{aligned}$$

demnach für  $p_{\text{NO}} = 0.95$  Atm.

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = (\text{Fe}^{**})[\text{HNO}_2] \{ \bar{k}'_1 + \bar{k}''_1[\text{H}'] + \bar{x}_2[\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten

$$\bar{k}'_1 = 1.42 - 1.02 = 0.40; \quad \bar{k}''_1 = 11.6,$$

bzw.

$$\frac{d(\text{Fe}^{**})}{dt} = [\text{Fe}^{**}][\text{HNO}_2] \{ k'_1 + k''_1[\text{H}'] + x_2[\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten

$$k'_1 = \frac{\bar{k}'_1}{\rho} = 0.47; \quad k''_1 = \frac{\bar{k}''_1}{\rho} = 13.6; \quad x_2 = 2.5 \cdot 10^2.$$

Gemäß der sich in solcher Weise äußernden Rolle der H'-Ionen kann deren Wirksamkeit als *H'-Ionen-Katalyse* angesprochen werden.

### Rolle des Stickoxyds.

*Verminderung*<sup>31</sup> des NO-Druckes *erhöht* die Oxydationsgeschwindigkeit; darüber hinaus kann — zunächst in qualitativer Hinsicht — als auffälliges Merkmal dieser Beeinflussung angemerkt werden, daß sich diese mit Verminderung der HNO<sub>2</sub>-Konzentration prozentisch vermindert (Tab. 10). Da dies, wie wir gesehen haben, in qualitativ gleicher Weise für [HNO<sub>2</sub>] gilt, liegt es nahe, diesen NO-Effekt bloß dem in [HNO<sub>2</sub>] quadratischen

<sup>30</sup> Unter besonderer Bewertung der in den Rahmen der Versuchsreihe Tab. 6 (Fig. 1) fallenden Angabe.

<sup>31</sup> Einer Variation von  $p_{\text{NO}}$  in entgegengesetzter Richtung — gegen *höhere* Drucke — war unsere Apparatur zunächst nicht gewachsen, doch beabsichtigen wir, gelegentlich unsere Versuche in dieser Richtung zu ergänzen (vgl. S. 125.). Hierdurch würde die Wirksamkeit von NO (auch in bezug auf die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$ ) noch deutlicher in Erscheinung treten, zumal dann auch die der Selbstzersetzung der salpetrigen Säure zugeordnete Korrektur (siehe S. 130, Anm. 21), die bei vermindertem Druck aus bekannten Gründen in erhöhtem Maße zum Ausdruck kommt (vgl. E. ABEL und H. SCHMID, l. c.), in Wegfall käme.

Term der Reaktionsgeschwindigkeit, d. i. in der obigen Darstellung dem Glied

$$\bar{\kappa}_2[\text{HNO}_2] \left( = (\text{für } [\text{H}^+] = 0.11) \frac{v_0}{(\text{Fe}^{2+})[\text{HNO}_2]} - 1.7^{32} \right)$$

Tabelle 10.

[H<sup>+</sup>] = 0.11.

Versuchs-Nr.	(Fe <sup>2+</sup> )	[HNO <sub>2</sub> ]	p <sub>NO</sub>	v <sub>0</sub> · 10 <sup>5</sup>	P <sub>NO</sub> <sup>-</sup> Verhältnis	v <sub>0</sub> <sup>-</sup> Verhältnis
67			0.95	2.7		
84	0.0318	0.00060	0.25	3.8		1.41
90			0.95	1.9		
89	0.0080	0.00120	0.25	2.6	3.8	1.37
78			0.95	7.3		
93	0.0080	0.00300	0.25	11.5		1.58
15			0.95	7.4		
43	0.0159	0.00194	0.50	9.0		1.22
77			0.95	20.0		
94	0.0080	0.00750	0.50	31.9	1.9	1.60
81			0.95	9.1		
87	0.00105	0.01700	0.50	19.7		2.17

zuzuordnen, und zwar in Hinblick auf den genannten antipaten Zusammenhang in der Weise, daß

$$\bar{\kappa}_2 = \frac{\bar{k}_2}{p_{\text{NO}}},$$

mit dem Zahlenwert

$$\bar{k}_2 = 2.1 \cdot 10^2 \text{ }^{33} \cdot 0.95 = 2.0 \cdot 10^2,$$

bzw.

$$k_2 = \frac{\bar{k}_2}{\rho} = \kappa_2 \text{ }^{34} \cdot 0.95 = 2.4 \cdot 10^2.$$

Tab. 11 zeigt — mit Rücksicht auf die nicht ganz leichte Durchführbarkeit der Versuche in wohl durchaus befriedigender Weise —, daß dieser Sachverhalt in der Tat zutreffend ist. Die gestrichelten Geraden in Fig. 1 geben unter den der ausgezogenen Linie entsprechenden Verhältnissen den Verlauf von  $\frac{v_0}{(\text{Fe}^{2+})[\text{HNO}_2]}$  bei p<sub>NO</sub> = 0.25 ⊗, bzw. 0.50 △ Atm. wieder.

Bleibt die Ausbildung von p<sub>NO</sub> bzw. von [NO] automatisch dem Reaktionsfortschritt anheimgestellt, so wirkt NO als Reaktionsprodukt *negativ autokatalytisch*.

<sup>32</sup> Siehe S. 132.

<sup>33</sup> Siehe S. 132.

<sup>34</sup> Siehe S. 132.

Tabelle 11.

Versuchs-Nr.	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{H}^+] = 0.11$		
			$p_{\text{NO}}$	$v_0 \cdot 10^5$	$\bar{k}_2 \cdot 10^{-2} (= \bar{k}_2 \cdot p_{\text{NO}} \cdot 10^{-2})$
84	0.0318	0.00060		3.8	(1.1)
89	0.0080	0.00120	0.25	2.6	2.1
93	0.0080	0.00300		11.5	2.6
50	0.0159	0.00486	0.30	50.0	2.8
43	0.0159	0.00194		9.0	(3.1)
49	0.0159	0.00486		25.0	2.5
94	0.0080	0.00750	0.50	31.9	2.4
87	0.00105	0.01700		19.7	2.7

Der

*Einfluß der ionalen Konzentration*

ist innerhalb weiter Grenzen<sup>35</sup> geringfügig. Erst recht erhebliche Erhöhung des ionalen Gehaltes scheint die Geschwindigkeit im Sinne eines Anstiegs zu beeinflussen, wobei freilich Gleichgewichtsverschiebungen eine merkliche Rolle spielen können (Tab. 12).

Tabelle 12.

 $(\text{Fe}^{2+}) = 0.00793$ ;  $[\text{HNO}_2] = 0.00486$ ;  $[\text{H}^+]_m = 0.014$ ;  $p_{\text{NO}} = 0.95$  Atm.

Versuchs-Nr.	$j$	$v_0 \cdot 10^5$
30	0.5	7.6
33	1.0	7.0
34	3.8 <sup>36</sup>	13.8

Nach dem Vorstehenden ergibt sich für die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalz durch salpetrige Säure zu Ferrisalz *allgemein*<sup>37</sup>:

<sup>35</sup> Im Rahmen unserer Versuche lag die ionale Konzentration *durchschnittlich* zwischen 0.3 und 0.5; ein Einfluß dieser Variation konnte nicht konstatiert werden.

<sup>36</sup> Zusatz von 0.64 m  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

<sup>37</sup> Die Arbeit E. SCHRÖERS (l. c.) führte lediglich zu dem dritten, in  $[\text{HNO}_2]$  quadratischen Term, und zwar, wie Nachrechnung ergibt, hauptsächlich infolge des Umstandes, daß dort dieser Term wegen der — sehr viel niedrigeren Drucken entsprechenden — geringen NO-Gehalte, die dem zufälligen Verbleiben in Lösung überlassen waren, im allgemeinen überwog, so daß die andern beiden Terme überdeckt wurden; aus gleichem Grunde blieb auch die Rolle der  $\text{H}^+$ -Ionen, die von SCHRÖERS bloß dem Zurückdrängen der  $\text{HNO}_2$ -Dissoziation zugeschrieben wird, verborgen. Im übrigen ließ der genannte Forscher das  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{FeNO}^{2+}$ -Gleichgewicht bei seinen Berechnungen unberücksichtigt; führt man dieses ein, so schwanken seine Konstanten ( $k_2^*$ ), offenbar infolge der auch vom Verfasser betonten Unsicherheit in den ihm durch seine Versuchsanordnung aufgenötigten, laufend durchgeführten NO-Bestimmungen, innerhalb seiner Versuche (Tab. 3 bis 10) recht erheblich; sie liegen etwa zwischen  $8 \cdot 10^{-3}$  und  $3 \cdot 10^{-2}$  (Zeit in Sekunden; Mol/L; 20° C), so daß, falls zu Mittelbildung Zuflucht genommen

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} &= -\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} = -\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = \\ &= [\text{Fe}^{2+}][\text{HNO}_2] \left\{ k'_1 + k''_1 [\text{H}^+] + k_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{p_{\text{NO}}} \right\} \\ &= k'_1 [\text{Fe}^{2+}][\text{HNO}_2] \left\{ 1 + q_1 [\text{H}^+] + q_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{p_{\text{NO}}} \right\} \\ &= \alpha^{38} k'_1 (\text{Fe}^{2+}) [\text{HNO}_2] \left\{ 1 + q_1 [\text{H}^+] + q_2^* \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}]} \right\}^{39} \\ \frac{d(\text{NO})}{dt} &= \beta \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}, \end{aligned}$$

mit den Zahlenwerten

$$\begin{aligned} k'_1 &= 0.47; \quad k''_1 = 13.6; \quad k_2 = 2.4 \cdot 10^2; \quad k_2^*{}^{39} = 0.46 \\ q_1 &= \frac{k''_1}{k'_1} = 29.0; \quad q_2 = \frac{k_2}{k'_1} = 5.1 \cdot 10^2; \quad q_2^*{}^{39} = 0.98 \\ \Gamma &= 1.51; \quad \Gamma^*{}^{39} = 2.9 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha = \frac{\Gamma}{\Gamma + p_{\text{NO}}} = \frac{\Gamma^*}{\Gamma^* + [\text{NO}]}; \\ \beta &= \frac{\Gamma + 2 p_{\text{NO}}}{\Gamma + p_{\text{NO}}} = \frac{\Gamma^* + 2[\text{NO}]}{\Gamma^* + [\text{NO}]} \end{aligned}$$

(25° C; Konzentrationen in Mol/L; Druck in Atm.; Zeit in Minuten).

Die nachstehende Zusammenstellung (Tab. 13) gibt einen Überblick über die Versuche; die letzte Kolumne bringt den Zusammenhang zwischen den gefundenen und den an Hand der entwickelten Kinetik aus dem angegebenen Zahlenmaterial berechneten (Anfangs-) Geschwindigkeiten.

Im Rahmen der Versuche wurde  $[\text{HNO}_2]$  im Verhältnisse 1:100 variiert,  $(\text{Fe}^{2+})$  und  $[\text{Fe}^{2+}]$  1:40,  $[\text{Fe}^{3+}]$  1:100,  $[\text{H}^+]$  1:40,  $p_{\text{NO}}$  1:4; die (Anfangs-) Geschwindigkeit variierte 1:50.

werden darf, diese etwa zu  $1.6 \cdot 10^{-2}$  führen würde; dies gäbe in unseren Einheiten (Zeit in Minuten)  $k_2^* \sim 1.0$ , eine Übereinstimmung in der Größenordnung, die in Hinblick auf die nicht ganz gleichen Versuchsbedingungen, die Unsicherheit der Mittelbildung und die von E. SCHRÖDER mit vollem Recht hervorgehobene große Schwierigkeit der analytischen Messungen als hinreichend angesehen werden darf; haben wir uns doch insbesondere von der Schwierigkeit zeitlich zugeordneter, reihenweiser Bestimmungen der jeweiligen NO-Gehalte im Substrate bei anfänglichen orientierenden Versuchen selbst genugsam überzeugen können.

<sup>38</sup> Gleichgewicht zwischen Lösung und NO-Atmosphäre vorausgesetzt.

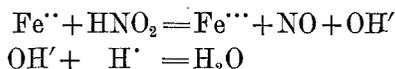
<sup>39</sup> Die mit \* bezeichneten Konstanten gelten bei Ersatz von  $p_{\text{NO}}$  (in Atm.) durch  $[\text{NO}]$  (Mol/L);  $p_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]}{1.93 \cdot 10^{-3}}$  (25°) (L. W. WINKLER, Z. physik. Chem. 9 (1891) 171; Ber. dtsh. chem. Ges. 34 (1901) 1408).

Tabelle 13.

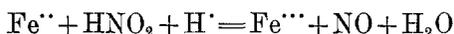
Versuchs-Nr.	$P_{NO}$	$[HNO_2]$	$(Fe^{++})$	$[H^+]$	$v_{gef.} \cdot 10^5$	$\frac{v_{gef.}}{v_{ber.}}$
68	0'95	0'0003	0'0317	0'11	1'5	0'89
84	0'25	0'0006	0'0319	0'11	3'8	0'91
67	0'95	0'0006	0'0317	0'11	2'7	0'78
80	0'95	0'0010	0'00798	0'11	1'8	1'18
89	0'25	0'0012	0'00798	0'11	2'6	1'00
90	0'95	0'0012	0'00798	0'11	1'9	1'00
79	0'95	0'0015	0'00798	0'11	2'6	1'08
43	0'50	0'00194	0'01586	0'11	9'0	1'15
15	0'95	0'00194	0'01586	0'11	7'4	1'14
39	0'25	0'0030	0'00798	0'11	11'5	1'13
78	0'95	0'0030	0'00798	0'11	7'3	1'30
50	0'30	0'00486	0'01586	0'11	(50'0)	1'26
49	0'50	0'00486	0'01586	0'11	25'0	0'87
3	0'95	0'00486	0'00798	0'11	14'3	1'36
8	0'95	0'00486	0'00397	0'11	6'7	1'27
11	0'95	0'00486	0'01586	0'11	26'0	1'24
12	0'95	0'00486	0'3172	0'11	38'0	0'91
23	0'95	0'00493	0'0133	0'11	18'0	1'00
94	0'50	0'00750	0'00798	0'11	31'9	1'09
77	0'95	0'00750	0'00798	0'11	20'0	1'02
20	0'95	0'00969	0'00798	0'11	37'0	1'27
17	0'95	0'00969	0'0159	0'11	65'0	1'20
64	0'95	0'00969	0'00198	0'11	6'0	0'84
76	0'95	0'0125	0'00798	0'11	41'9	0'97
65	0'95	0'01452	0'00198	0'11	14'1	1'02
87	0'50	0'0170	0'00105	0'11	19'7	1'24
81	0'95	0'0170	0'00105	0'11	9'1	0'97
88	0'95	0'0170	0'00105	0'11	10'7	1'14
75	0'95	0'0175	0'00105	0'11	9'8	1'00
56	0'95	0'0194	0'00798	0'11	79'0	0'89
63	0'95	0'0194	0'00198	0'11	18'4	0'83
73	0'95	0'0210	0'00105	0'11	12'2	0'90
74	0'95	0'0230	0'00105	0'11	14'7	0'93
62	0'95	0'0242	0'00120	0'11	19'0	0'88
59	0'95	0'0291	0'00264	0'11	57'4	0'96
66	0'95	0'0291	0'00079	0'11	17'4	0'98
33	0'95	0'00486	0'00798	0'0130	7'0	1'13
30	0'95	0'00486	0'00798	0'0150	7'6	1'17
1	0'95	0'00486	0'00798	0'0670	10'0	1'16
40	0'95	0'0100	0'0170	0'0753	68'0	1'16
3	0'95	0'00486	0'00798	0'11	10'5	1'00
20	0'95	0'00486	0'01586	0'142	26'0	1'09
7	0'95	0'00486	0'00798	0'238	17'0	1'05
36	0'95	0'00486	0'00798	0'466	27'0	1'02
85	0'95	0'00750	0'00798	0'518	51'0	1'07

## Mechanismus der Reaktion.

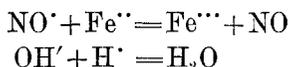
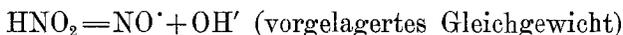
Gemäß den drei Termen obiger Geschwindigkeitsgleichung sind es *drei Parallelwege*, auf denen die Oxydation von Ferro-salz durch salpetrige Säure vor sich geht: der direkte bimolare Weg zwischen  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$  und  $\text{HNO}_2$ :



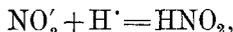
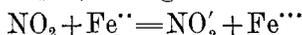
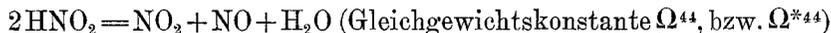
mit der Geschwindigkeitsgleichung  $\frac{d_1(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = k_1' [\text{Fe}^{\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2]$ , der — vielleicht nur scheinbar — mit der Bruttoreaktion zusammenfallende Weg:



mit der Geschwindigkeitsgleichung  $\frac{d_1''(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = k_1'' [\text{Fe}^{\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2] [\text{H}']$ , dessen Trimolarität etwa die Reaktionsfolge



nahelegen mag, so daß  $k_1''$  das Produkt eines Geschwindigkeitskoeffizienten mit einer Gleichgewichtskonstante wäre, wobei freilich der Zwischenstoff  $\text{NO}'$  vorerst kaum weiter belegt werden kann<sup>40</sup>, und schließlich, von E. SCHRÖER<sup>41</sup> ausführlich diskutiert, der in seinem geschwindigkeitsbestimmenden Anteil an  $\text{NO}_2$  geknüpfte Weg, wobei dieser Zwischenstoff von jener relativ außerordentlich schnell und daher praktisch dauernd im Gleichgewicht laufenden Reaktion<sup>41</sup> geliefert wird, die nach unseren seinerzeitigen Untersuchungen<sup>42</sup> auch für den spontanen Zerfall von  $\text{HNO}_2$  in  $\text{NO}$  und  $\text{HNO}_3$  die maßgebliche Rolle spielt<sup>43</sup>:



<sup>40</sup> Vgl. S. 142, Anm. 51.

<sup>41</sup> E. SCHRÖER, l. c.

<sup>42</sup> E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, l. c.

<sup>43</sup> Das dort vorliegende Erfordernis der Verdoppelung der Reaktionsgleichung ist lediglich durch die Rolle bedingt, die dort das Doppelmolekül  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $= 2\text{NO}_2$ ) spielt.

<sup>44</sup>  $\Omega = \frac{P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]^2}$ ;  $\Omega^* = \frac{[\text{NO}_2] [P_{\text{NO}}]}{[\text{HNO}_2]^2}$ .

mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d_2(\text{Fe}^{3+})}{dt} = \gamma_2 [\text{Fe}^{2+}] p_{\text{NO}_2} = \gamma_2^* [\text{Fe}^{2+}] [\text{NO}_2] = \gamma_2 \Omega \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{HNO}_2]^2}{p_{\text{NO}}},$$

wo

$$\gamma_2 \Omega = \gamma_2^* \Omega^* = k_2.$$

Da für die  $\Omega$  zugeordnete Reaktion die Änderung der freien Energie bei 25°

$$\Delta F_{298}^0 = +2350 \text{ }^{45},$$

wird

$$\Omega_{298} = 1.9 \cdot 10^{-2},$$

so daß

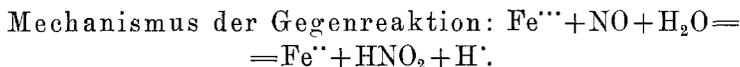
$$\gamma_2 = \frac{2.4 \cdot 10^2}{1.9 \cdot 10^{-2}} = 1.3 \cdot 10^4,$$

und unter der — wohl nicht unberechtigten — Voraussetzung, daß der (reine) Absorptionskoeffizient von  $\text{NO}_2$  etwa von der Größenordnung desjenigen von  $\text{NO}$  (und der übrigen Gase) ist ( $\sim 10^{-3}$ ),

$$\gamma_2^* \sim 10^7.$$

Mit wachsender  $\text{HNO}_2$ -Konzentration und insbesondere bei sinkendem  $\text{NO}$ -Druck, also z. B. bei Evakuierung<sup>46</sup>, steigt das Ausmaß des letztgenannten Reaktionsanteils an und wird (in nicht allzu saurer Lösung) das der Parallelreaktionen leicht überwuchern. In diesem Fall wird der Temperaturkoeffizient der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure besonders hoch sein<sup>47</sup>, da  $\Omega$  bzw.  $\Omega^*$  mit der Temperatur ansteigt.

Für einen erheblichen Einfluß der *ionalen Konzentration* gibt der aufgezeigte Mechanismus kaum Raum, wie dies denn auch die Versuche bestätigen.



Die Gegenreaktion, Reduktion von Ferrisalz durch  $\text{NO}$ <sup>48</sup>, ist in Hinblick auf die Lage ihres Gleichgewichtes<sup>49</sup> zwar zugänglich,

<sup>45</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, l. c., S. 559 f.

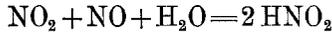
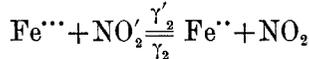
<sup>46</sup> Kann der Selbsterfall der salpetrigen Säure unbeachtlich bleiben, so wird, insbesondere in Hinblick auf das starke Übersättigungsbestreben von  $\text{NO}$ , die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalz durch salpetrige Säure *durch Rührung vergrößert* (vgl. den auf einer analogen Gesetzmäßigkeit beruhenden Röhreffekt bei Auflösung von Metallen in  $\text{HNO}_3$ ; E. ABEL, Z. angew. Ch. **44** (1931) 667.)

<sup>47</sup> Ähnlich, aber nicht in gleich ausgeprägter Weise, wie der Selbsterfall der salpetrigen Säure.

<sup>48</sup> Vgl. B. C. BANERJI und N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. **122** (1922) 70.

<sup>49</sup> Siehe S. 126.

ihre Kinetik aber bei der Enge des zur Verfügung stehenden Gebietes wohl schwer faßbar. Nichtsdestoweniger kann es wohl — auch nach anderweitigen Erfahrungen<sup>50</sup> — als recht wahrscheinlich gelten, daß diese Reduktion über die Stufen<sup>51</sup> ver-



läuft, wonach der Mechanismus der Reduktion mit einem An-  
teile des Mechanismus der Oxydation zusammenfiel; hiernach  
wäre salpetrige Säure Induktor und — bei hinreichender Dar-  
bietung von NO — die Links-Rechts-Geschwindigkeit<sup>52</sup> der Re-  
duktion gemäß

$$-\frac{d(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = \gamma'_2 [\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}] [\text{NO}'_2] = \gamma_2 \frac{K_{\text{HNO}_2}}{[\text{H}^{\cdot}]} [\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2] = \\ = \bar{\gamma}'_2 [\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2]$$

unabhängig von der Konzentration (dem Drucke) des Reduktions-  
mittels NO.

Da  $\frac{\gamma_2}{\gamma'_2}$  gleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  
 $\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{NO}_2(g) = \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{NO}'_2$  ist und diese sich aus der Abnahme der  
freien Energie ( $\Delta F_{298}^{\circ} = -3190$ ) zu  $2 \cdot 2 \cdot 10^3$  berechnet, so wird

$$\gamma'_2 = 5 \cdot 9 \cdot 10^1, \quad \bar{\gamma}'_2 = \frac{2 \cdot 9 \cdot 10^{-2}}{[\text{H}^{\cdot}]}$$

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

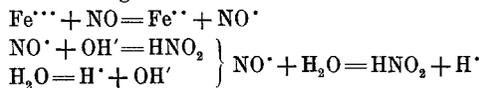
1. Die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz durch salpe-  
trige Säure



wurde in weitem Umfange untersucht.

<sup>50</sup> E. ABEL und Mitarbeiter, l. c.

<sup>51</sup> Sollte NO' tatsächlicher Reaktionsträger sein können (siehe S. 140), so  
wäre auch an die Stufenfolge



zu denken.

<sup>52</sup> Der inverse Vorgang, der bei der Lage des Gleichgewichts Berücksich-  
tigung verlangt, ist der in vorliegender Arbeit behandelte.

<sup>53</sup>  $K_{\text{HNO}_2} = 5 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$  ( $25^{\circ}$ ) (M. SCHÜMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900)  
527; A. KLEMENC und F. POLLAK, Z. physik. Chem. **101** (1922) 150; A. KLEMENC  
und E. HAYEK, Mh. Chem. **53/54** (1929) 407); H. SCHMID, R. MARCHGRABER und  
F. DUNKL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 582). Berücksichtigung der ionalen Konzen-  
tration unterblieb.

2. Die Lage des Gleichgewichtes wurde überprüft.

3. Der Oxydation superponiert sich die Reaktion der Anlagerung von NO an Fe<sup>••</sup>, wodurch die NO-Stöchiometrie des reinen Oxydationsvorganges notwendig gestört wird; für dauerndes Gleichgewicht zwischen Lösung und konstant gehaltenem NO-Druck wurden die bezüglichen Beziehungen entwickelt.

4. Die Lage des Gleichgewichtes der Anlagerungsreaktion wurde überprüft.

5. Die Oxydation vollzieht sich über drei Parallellinien: Umsatz zwischen Fe<sup>••</sup> und HNO<sub>2</sub>, zwischen Fe<sup>••</sup>, HNO<sub>2</sub> und H<sup>•</sup> (H<sup>•</sup>-Ionenkatalyse) und zwischen Fe<sup>••</sup> und NO<sub>2</sub>, welch letzterer Partner dem praktisch dauernd eingestellten Gleichgewichte zwischen salpetriger Säure, NO<sub>2</sub> und NO entstammt<sup>54</sup>.

6. Demgemäß lautet die Kinetik der Oxydation:

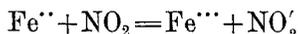
$$\frac{d(\text{Fe}^{\bullet\bullet})}{dt} = [\text{Fe}^{\bullet\bullet}] [\text{HNO}_2] \left\{ k'_1 + k'_1 [\text{H}^{\bullet}] + k_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{p_{\text{NO}}} \right\};$$

$k'_1 = 0.47$ ;  $k'_1 = 13.6$ ;  $k_2 = 2.4 \cdot 10^2$ ;  $k_2^*$  (bei Ersatz von  $p_{\text{NO}}$  durch  $[\text{NO}]$ ) = 0.46. (25°; Konzentrationen in Mol/L; Druck in Atm.; Zeit in Minuten). Das Reaktionsprodukt NO wirkt negativ autokatalytisch.

Der Versuchsumfang erstreckte sich auf eine Variation von  $[\text{HNO}_2]$  im Verhältnisse 1:100, von  $(\text{Fe}^{\bullet\bullet})$  und  $[\text{Fe}^{\bullet\bullet}]$  1:40, von  $[\text{Fe}^{\bullet\bullet}]$  1:100, von  $[\text{H}^{\bullet}]$  1:40, von  $p_{\text{NO}}$  1:4; die (Anfangs-) Geschwindigkeit variierte 1:50.

7. Ein maßgeblicher Einfluß der ionalen Konzentration ist in weitem Umfange nicht vorhanden.

8. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Teilreaktion



berechnet sich zu  $\gamma_2 = 1.3 \cdot 10^4$ ;  $\gamma_2^*$  (bei Ersatz von  $p_{\text{NO}_2}$  durch  $[\text{NO}_2]$ )  $\sim 10^7$ .

9. Der Mechanismus der Gegenreaktion, d. i. der Reduktion von Ferrisalz durch NO zu Ferrosalz, wird diskutiert.

<sup>54</sup> E. SCHRÖGER, l. c.