

Kinetik der Oxydation von Ferro-Ion durch Salpetersäure

Von

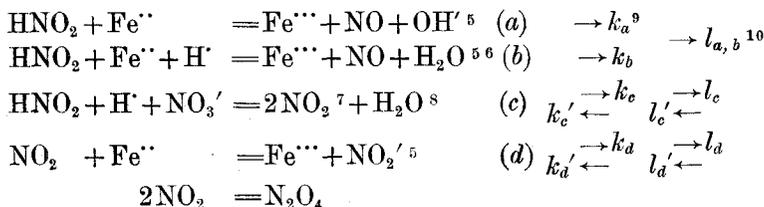
E. ABEL
korr. Mitglied

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

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

Die vom Verfasser (mit Mitarbeitern) durchgeführten Untersuchungen zur Kinetik der einzelnen Reaktionsfäden, die sich zum Bruttobild der Oxydation von Ferrosalz durch Salpetersäure verschlingen, machen nunmehr diese vielbenutzte Reaktion der kinetischen Behandlung zugänglich; diese wird durchgeführt.

Die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz durch *salpetrige Säure*, über die gesondert¹ berichtet wird, beinhaltet, wie daselbst bereits einleitend vermerkt, auch die Oxydation von Ferrosalz durch *Salpetersäure*², da es die Salpetrigsäure ist, über die Salpetersäure oxydiert: HNO_2 -freie HNO_3 oxydiert Ferrosalz *nicht*³. Mithin ist HNO_2 Zwischenstoff; weiterhin aber bedingt dank den hier obwaltenden Mechanismen das Zusammenbestehen von salpetriger Säure und Salpetersäure in Gegenwart einerseits von Ferro-Ion, andererseits von — entstehendem — Stickoxyd die Bildung zweier weiterer Zwischenstoffe, von NO_2 ^{4a} und von NO selbst — letzterenfalls allerdings nicht im Sinne des Verschwindens als Bruttopartner —, und so ergibt sich ein recht kompliziertes und zunächst wenig durchsichtiges Reaktionenspiel, das sich aus folgenden Reaktionslinien^{4b} zusammensetzt:

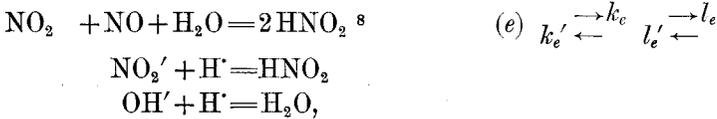


¹ E. ABEL, H. SCHMID und F. POLLAK, *Mh. Chem.* **69** (1936) 125; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 731.

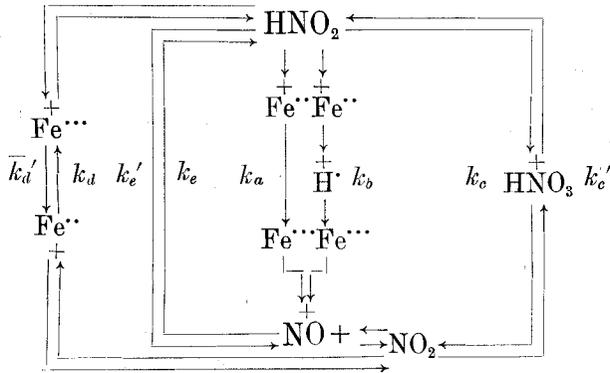
² Vgl. E. SCHRÖER, *Z. physik. Chem. A.* **176** (1936) 20.

³ B. C. BANERJI und N. R. DHAR, *Z. anorg. allg. Chem.* **122** (1922) 73; N. H. MILLIGAN und G. R. GILLETTE, *J. physik. Chem.* **28** (1924) 744; N. R. DHAR, *J. physik. Chem.* **29** (1925) 142; A. KLEMENC, *Z. Elektrochem.* **32** (1926) 150; E. SCHRÖER, *Z. anorg. allg. Chem.* **202** (1931) 383; E. SCHRÖER, l. c. Siehe im übrigen auch S. SELTZER, *Z. physik. Chem. A.* **159** (1932) 428.

Anmerkung 4a—10 siehe Seite 388.



und dessen Verschlungenheit durch das folgende Schema versinnbildlicht sei:



NO wird zur Sammel-, NO₂ (bzw. N₂O₄) zur Verzweigungs- bzw. Sammelstelle; letzterer Umstand hinwiederum nötigt^{11a} für die Reaktionslinie (e) in Hinblick auf ihre solcherweise vorhandene Parallelschaltung mit (c) bzw. (d) zur Einführung der *e*-Geschwindigkeit, also der beiden gegenläufigen, mit *e* indizierten Geschwindigkeitskoeffizienten, unbeschadet des Ablaufes von (e) auf einem Kon-

^{4a} Daneben natürlich auch die Bildung dessen Polymerisationsproduktes N₂O₄; vgl. Anm. 7.

^{4b} Die Anlagerungsreaktion von NO an Fe²⁺, die lediglich eine Konzentrations-(Druck-)Verschiebung zur Folge hat (vgl. die in Anm. 1 citierte Arbeit) sei hier nicht berücksichtigt.

⁵ E. ABEL, H. SCHMID u. F. POLLAK, l. c.

⁶ Über die mögliche Zersplitterung dieser Reaktion vgl. die Fe²⁺-HNO₂-Arbeit.

⁷ Diese Schreibweise — 2NO₂ an Stelle von N₂O₄ — empfiehlt sich in diesem Zusammenhang.

⁸ E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **132** (1928) 55; **134** (1928) 79; **136** (1928) 135, 419, 430; A **148** (1930) 337.

⁹ Der Zahlenwert der Koeffizienten *k* sei auf die betreffenden „Gleichungsformen“ bezogen. Dort, wo Angabe in Drucken (*p*_{NO}, *p*_{NO₂}) sinnvoll ist, sind die Koeffizienten, falls sie auch diesbezüglich in Konzentrationen ausgedrückt seien, mit einem Sternchen (*) versehen. [NO] = 1'93 · 10⁻³ *p*_{NO}; für NO₂ wurde dessen (reiner) Absorptionskoeffizient — wohl nicht unberechtigterweise — von gleicher Größenanordnung (~10⁻³) angenommen.

¹⁰ Über die Koeffizienten *l* vgl. S. 389.

^{11a} Von Grenzfällen abgesehen; vgl. weiter unten.

zentrationsniveau, das praktisch wohl der Gleichgewichtslage von (e) entspricht. Somit sind es *acht* Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_a, k_b, k_c, k_c', k_d, k_d', k_e, k_e'$), von denen nunmehr die sechs erstgenannten^{11b} wohl als bekannt gelten können, die das zeitliche Geschehen der Oxydation von Ferrosalz durch Salpetersäure bestimmen.

Die Kinetik ergibt sich aus dem Bestande der simultanen Differentialgleichungen¹²

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = [\text{HNO}_2] (l_{a,b} + l_e' [\text{HNO}_2]) - l_e^* [\text{NO}_2] \quad (\alpha)$$

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = [\text{HNO}_2] \{2l_c + l_d' + l_e' [\text{HNO}_2]\} - [\text{NO}_2] \{l_d^* + l_e^* + 2l_c'^* [\text{NO}_2]\} \quad (\beta)$$

$$\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = [\text{NO}_2] \{l_d^* + 2l_e^* + l_c'^* [\text{NO}_2]\} - [\text{HNO}_2] \{l_{a,b} + l_c + l_d' + 2l_e' [\text{HNO}_2]\} \quad (\gamma)$$

$$\frac{d(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = [\text{HNO}_2] \{l_{a,b} - l_d'\} + l_d^* [\text{NO}_2] \quad (\delta)$$

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = l_c'^* [\text{NO}_2]^2 - l_c [\text{HNO}_2] \quad (\varepsilon)$$

mit

$$l_{a,b} = (k_a + k_b [\text{H}']) [\text{Fe}^{\cdot\cdot}]$$

$$l_c = k_c [\text{H}'] [\text{NO}_3'], \quad l_c' = k_c',$$

$$l_d = k_d [\text{Fe}^{\cdot\cdot}], \quad l_d' = k_d' \text{ }^{13} [\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}]$$

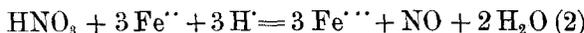
$$l_e = k_e [\text{pNO}], \quad l_e' = k_e',$$

von denen in Hinblick auf die bestehenden stöchiometrischen Beziehungen, etwa in der Form

$$d(\text{NO}) = \frac{d(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}) + d(\text{HNO}_3) - d(\text{HNO}_2)}{2}$$

$$d(\text{NO}_2) = \frac{d(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}) + 3d(\text{HNO}_3) + d(\text{HNO}_2)}{2},$$

drei (etwa (γ) , (δ) , (ε)) unabhängig sind, entsprechend dem Bestand dreier unabhängiger Reaktionen, die etwa formuliert seien:



^{11b} Sowie das Verhältnis der beiden letztgenannten Koeffizienten; vgl. weiter unten.

¹² Gemäß diesen Ausführungen sind die beispielsweise Erwägungen Z. physik. Chem. **132** (1928) 63, Anm. 1 umzuformen.

Anmerkung 13 siehe Seite 390.

Die Zahlenwerte^{14a} sind: $k_a = 0.47$; $k_b = 13.6$; $k_c = 0.53$ ^{14b} ($j=0$); k_c' ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstanten ($= \frac{k_c}{k_c'}$) der Reaktion (c) (${}^e\Delta F_{298}^0 = +6850$ [G. N. LEWIS und M. RANDALL¹⁵], $K_c = 1.0 \cdot 10^{-5}$) zu $k_c' = 5.0 \cdot 10^4$; $k_c'^* \sim 10^{10}$ bis 10^{11} ; $k_d = 1.3 \cdot 10^4$; $k_d^* \sim 10^7$; $\bar{k}_d'^{13} = \frac{2.9 \cdot 10^{-2}}{[H']}$; von den beiden restlichen Geschwindigkeitskoeffizienten k_e und k_e' kann zur Zeit nur deren Verhältnis angegeben werden, das gleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion e ist (${}^e\Delta F_{298}^0 = -2350$ [G. N. LEWIS und M. RANDALL¹⁵]; $K_e = 5.3 \cdot 10^1$), so daß $\frac{k_e}{k_e'} = 53$; $\frac{k_e^*}{k_e'^*} \sim 10^7$ (25^0 ; Konzentrationen in Mol/L, Drucke in Atm.; Zeit in Min.).

Man erkennt, daß die Oxydation von Ferro-Ion durch HNO_3 einem recht verwickelten Reaktionenknäuel entstammt, daß hier vier Katalysatoren (HNO_2 , NO_2 , NO , H') zusammenwirken, die sich autokatalytisch¹⁶ betätigen, daß das Reaktionsprodukt NO eine maßgebliche Rolle spielt, und daß die Flüchtigkeit von NO und NO_2 den apparaturlichen und manipulativen Maßnahmen^{17a} einen sehr erheblichen Einfluß einräumen wird.

Vom — der Reaktionsanfangszeit wohl sehr nahe benachbarten^{17b} — Zeitpunkt der (praktischen) *Stationarität* von NO_2 sind es bruttogemäß nur mehr zwei unabhängige Reaktionen, die den Ablauf charakterisieren (etwa (1) und (2)); das System wird dann zeitlich von zwei der angeführten (restlichen) Differentialgleichungen (etwa (γ) und (δ)) beherrscht unter Einführung von

$$[NO_2] = [NO_2]_G$$

$$^{13} [NO_2'] \text{ ersetzt durch } \frac{K_{HNO_2}[HNO_2]}{[H']}; \bar{k}_d' = k_d' \frac{K_{HNO_2}}{[H']}$$

^{14a} Bezüglich der Zahlenwerte siehe die eingangs erwähnten Arbeiten über die Kinetik der einzelnen Reaktionslinien; Literaturstellen in der in Anm. 1 (S. 387) citierten Arbeit.

^{14b} $0.53 = \frac{1.6}{3}$; siehe Anm. 14a.

¹⁵ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. REDLICH, Wien, Julius Springer (1927) 559 f.

¹⁶ H' wird bei der Umsetzung verbraucht.

^{17a} Man beachte den Einfluß von (Luft-)Sauerstoff in Hinblick auf die Oxydation $NO \rightarrow NO_2$, ferner die Wirkungsweise von Rührung, Evakuierung u. dgl.

^{17b} Die NO_2 verbrauchenden Reaktionen sind sehr viel schneller als die NO_2 liefernden.

in dieselben, wo $[\text{NO}_2]_s$ Wurzel der Gleichung

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0 \text{ ist.}$$

Hat auch HNO_2 im Wege von Lieferung und Verbrauch ihr (quasi-) *stationäres Niveau* (praktisch) erreicht, so liegt *reine Stöchiometrie* (2) vor, stöchiometrische Oxydation von Ferro-Ion durch Salpetersäure zu Ferri-Ion. Dann ist es eine der obigen (restlichen) Differentialgleichungen (etwa (δ)), die allein die Kinetik bestimmt, unter Einführung von

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_s, [\text{HNO}_2] = [\text{HNO}_2]_s$$

in dieselbe, wo $[\text{NO}_2]_s$ und $[\text{HNO}_2]_s$ die Wurzeln der Gleichungen

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = 0, \frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = 0 \text{ sind.}$$

Die Rechnung führt zu Gleichungen zweiten und dritten Grades für die mit s indizierten Zwischenstoffkonzentrationen, sie ist also, wenn auch umständlich, leicht durchzuführen; die hiernach resultierende Differentialgleichung für den zeitlichen Fortschritt an Ferrisalz nach Stöchiometrie (2) läßt sich somit auf Grund des Gesagten unschwer aufstellen, doch sei sie in Hinblick auf ihre umfängliche Gestaltung hier nicht wiedergegeben; wie man sich leicht überzeugt, beinhaltet die sich schließlich ergebende kinetische Beziehung in ihrer allgemeinen Form eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Partner, die wohl als äußerst kompliziert bezeichnet werden kann.

Die Zusammenhänge vereinfachen sich, sofern NO_2 (bzw. N_2O_4) als Verzweigungs(Sammel-)stelle weitgehend zurücktritt, was umso angenäherter der Fall sein wird, je¹⁸ ausgiebiger gegenüber dem NO_2 -Weg die beiden anderen $\text{Fe}^{2+} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Wege hervortreten¹⁹. Dann ist die e -Linie (in Vor- oder Nachschaltung) praktisch die ungeteilte Fortsetzung der c -Linie, und da die erstere praktisch im Gleichgewicht beschriftet wird, kann — etwa für den Fall des Vorliegens reiner Stöchiometrie (2) — näherungsweise gesetzt werden:

$$\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = [\text{HNO}_2]_s \{ [\text{Fe}^{2+}] (k_a + k_b [\text{H}^+] + \bar{k}_a^* \frac{[\text{HNO}_2]_s^{20}}{[\text{NO}]}) - \bar{k}_a' [\text{Fe}^{3+}] \}$$

¹⁸ Primäre Bedingung ist freilich weitgehendes Zurücktreten der d -Linie gegenüber der e -Linie.

¹⁹ Hohes Niveau von H^+ , niedriges Niveau von HNO_2 wirken in diesem Sinne.

²⁰ Die Voraussetzung des relativ starken Zurücktretens dieses Terms (s. oben) sei erfüllt.

$$3k_c [\text{H}^+] [\text{NO}_3'] = 3\bar{k}_c'^* \frac{[\text{HNO}_2]_s^3}{[\text{NO}]^2} + [\text{Fe}^{\cdot\cdot}] (k_a + k_b [\text{H}^+] + \bar{k}_d^* \frac{[\text{HNO}_2]_s^{20}}{[\text{NO}]}) - \bar{k}_d' [\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}]$$

mit den Zahlenwerten ²¹

$$\bar{k}_d = 2.4 \cdot 10^2 \text{ }^{22}, \quad \bar{k}_d^* = 0.46 \text{ }^{22};$$

$$\bar{k}_c' = 15.3 + 3.7j \text{ }^{23}, \quad \bar{k}_c'^* = 5.7 \cdot 10^{-5} + 1.4 \cdot 10^{-5} j \text{ }^{23}$$

(25°; Konzentrationen in Mol/L; Drucke in Atm.; Zeit in Min.).

Selbst dieser Grenzfall führt noch zu recht starker Mannigfaltigkeit des äußerlichen Reaktionsbildes. Wird die Stationarität erst bei relativ erheblicher HNO_2 -Konzentration erreicht und kann der in Rede stehende Grenzfall trotzdem als praktisch vorliegend erachtet werden (stark salpetersaure Lösung bei starker Gesamtacidität, schwache $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ -Konzentration, hoher NO-Druck), so wird die Oxydationsgeschwindigkeit groß; bei der großen Temperaturempfindlichkeit ²⁴ von \bar{k}_c' wird gleichzeitig der Temperatureinfluß recht komplex. Liegt andererseits Stationarität schon bei geringem Betrage von HNO_2 vor, so wird der Selbstzerfall der salpetrigen Säure vernachlässigbar; die Oxydation erfolgt nur langsam; der — träge — Reaktionsfortgang wird sowohl von der NO- als von der HNO_2 -Konzentration praktisch unabhängig; der Temperatureinfluß wird der normale.

Die dem Analytiker wohlbekannte Mannigfaltigkeit und Unreproduzierbarkeit des zeitlichen Reaktionsfortschrittes bei Oxydation von Ferrosalz durch Salpetersäure, die sich in besonderem Maße bei Zutritt von Luft kundgibt ²⁵, stammt demnach aus einem in der Tat erheblich verwickelten und ohne Kenntnis der Einzelvorgänge höchst undurchsichtigen Reaktionspiel, das aber nunmehr in seinen wesentlichen Grundzügen als aufgeklärt gelten darf.

²¹ Betreffs der sonstigen Zahlenwerte s. S. 390.

²² $\bar{k}_d = \frac{k_d}{K_e} = \frac{1.3 \cdot 10^4}{5.3 \cdot 10^1}$; $\bar{k}_d^* = \bar{k}_d \cdot 1.93 \cdot 10^{-3}$ (s. S. 388, Anm. 9).

²³ $\bar{k}_c' = \frac{k_c'}{K_e^2} = \frac{5.0 \cdot 10^4}{(5.3 \cdot 10^1)^2} = 18$; die (geringfügige) Differenz gegenüber $\frac{46}{3} = (15.3 (j=0))$ (s. S. 390, Anm. 14 a) stammt lediglich aus etwas schwankenden Werten der herangezogenen freien Energien;

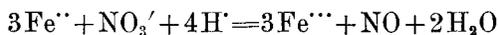
$\bar{k}_c'^* = \bar{k}_c' \cdot (1.93 \cdot 10^{-3})^2 = \frac{1.7 \cdot 10^{-4} + 4.1 \cdot 10^{-5}}{3}$; s. S. 390, Anm. 14 a.

²⁴ Z. physik. Chem. A 148 (1930) 337.

²⁵ Vgl. S. 390, Anm. 17 a.

Zusammenfassung.

Die vom Verfasser (mit Mitarbeitern) durchgeführte kinetische Isolierung der Reaktionsfäden, die sich zu der Bruttoreaktion



verschlingen, macht die kinetische Behandlung dieser Oxydation nunmehr zugänglich. Ihr Mechanismus wird diskutiert, ihre Kinetik entwickelt.