

Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion

II. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure unter wechselnden Bedingungen

Von

E. ABEL und J. PROISL

korr. Mitglied d. Akad.
d. Wissenschaften

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

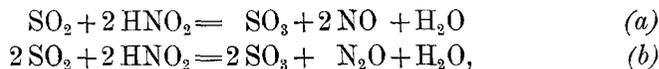
Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion wird die Aufteilung der Umsetzung von schwefliger mit salpetriger Säure zwischen die Richtungen nach NO und N₂O insbesondere in ihrer Abhängigkeit von der Schwefelsäure-(H⁺-)Konzentration experimentell verfolgt. Die Ergebnisse werden im Sinne des in unserer ersten Mitteilung enthaltenen Versuches einer Deutung des hier obwaltenden Mechanismus diskutiert.

Im Zuge unserer Untersuchungen, die der Frage gelten, wie weit nach den hier experimentell zugänglichen Methoden der chemischen Kinetik ein Einblick in den Mechanismus der Bleikammerreaktion zu gewinnen wäre, haben wir uns zunächst der Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure zugewendet, da es wohl sehr wahrscheinlich letztere — bzw. eine ihrer „Gleichgewichtsformen“ — ist, die in den Mechanismus der Schwefelsäurebildung entscheidend eingreift.

Unsere erste Mitteilung¹ befaßte sich mit dem Verhalten dieser beiden Partner in Gegenwart von rund 0·9 *n* H₂SO₄. Unter diesen Bedingungen reagiert salpetrige Säure mit SO₂² in doppelter Weise, in Richtung ihrer Reduktion einerseits zu NO, andererseits zu N₂O:



wobei das Aufteilungsverhältnis der beiden Reduktionsprodukte

¹ S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), 144 (1935) 138; Mh. Chem. 66 (1935) 6; (im Folgenden mit I bezeichnet). Vgl. auch E. ABEL, Z. Elektrochem. 39 (1933) 34.

² Bezüglich der Formulierung vgl. I, Anm. 37.

je nach Versuchslage alle Werte zwischen 0 und ∞ anzunehmen vermag. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses — bei der großen Schnelligkeit des Gesamtablaufes bezogen auf Reaktionsende (Aufbrauch des unterschüssigen Partners) — war eine recht umfängliche Apparatur nötig (vgl. I, Abschn. IV), die wir im Wesen auch bei den nachfolgenden Versuchen beibehielten.

Als wesentlichstes Merkmal der genannten Reaktionsgabelung konnte festgestellt werden, daß unter den angeführten Bedingungen die Umsetzung umso weitgehender in Richtung von NO erfolgt, je niedriger die Konzentration an salpetriger Säure ist, und je größer ihr Überschuß gegenüber schwefliger Säure.

An Hand dieses Ausbeuteergebnisses sind wir einem Deutungsversuch, betreffend den hier obwaltenden Reaktionsmechanismus, nähergetreten. Er führt zu der Vermutung, daß der Primärvorgang Oxydation von SO_2 zu SO_3 unter Reduktion von HNO_2 zu HNO („Nitroxyl“; s. I, Abschn. VI) sei, welches Zwischenprodukt in zweifacher Richtung zu reagieren vermag, einerseits unter bimolekularem Selbstzerfall zu N_2O , andererseits in monomolekularer Ordnung unter Umsetzung mit HNO_2 zu NO, wobei der letztere Vorgang zu einem Anteil selbst wieder eine Reaktionsfolge bilden muß, deren geschwindigkeitsbestimmende Stufe HNO_2 als Partner nicht zu enthalten scheint; welche diese Stufenfolge im einzelnen wäre, mußte vorerst unentschieden bleiben.

Inzwischen haben wir unsere Versuche in mehrfacher Richtung fortgesetzt. Vor allem war — schon allein in Rücksicht auf den Kammerprozeß — die Abhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses von der Schwefelsäurekonzentration festzustellen. Wir suchten diesbezüglich ein weites Gebiet zu umspannen, wobei wir — im Sinne unseres Arbeitsprogrammes — in Richtung steigender Konzentration vorerst nicht weiter zu gehen trachteten, als dies mit unserer Absicht, Bildung von Nitrosylschwefelsäure zunächst auszuschließen, verträglich erschien. So wählten wir — unter Einräumung eines gewissen „Sicherheitsintervalles“³ — als obere Grenze Schwefelsäure von 50,0 Gew. % H_2SO_4 (rund 41° Be, Dichte 1,40), entsprechend einem Gehalte von 71 Molen $\text{H}_2\text{SO}_4/L$ (14,2 n)⁴. Nach der anderen Seite gingen wir mit der

³ Vgl. z. B. E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931) 113.

⁴ Da die Versuchsanordnung (vgl. I, Abschn. IV) Verdünnung der Schwefelsäure bedingt, so mußte die Beschickung der Apparatur naturgemäß mit höher konzentrierter (etwa 70% iger) Säure erfolgen; ein durch die Mischungswärme hervorgerufener Temperaturanstieg (über Zimmertemperatur) konnte durch ent-

Tabelle 1⁵.

Vers. Nr. ⁶	(H ₂ SO ₄)	(H ₂ SO ₄) _m	(HNO ₃)·10 ³	(SO ₂)·10 ³	φ	N ₂ O Millimole/L	β _∞	(β _∞)
	Aequ./L							
101	0'010	0'0105	5'0	0'5	10'0	⁷	—	(0'80) ⁸
99		0'011	5'0	1'0	5'0	⁷	—	0'90
100		0'011	5'0	1'0	5'0	⁷	—	0'84
97		0'012	40'0	2'0	20'0	0'74	0'74	—
98		0'0125	100	2'5	40'0	0'89	0'71	—
96	0'100	0'105	40'0	1'33	30'0	0'31	0'47	—
95		0'102	40'0	2'0	20'0	0'53	0'53	—
94		0'100	40'0	5'0	8'0	1'65	0'66	—
80	14'2		5'0	2'5	2'0	0'00	0'00	—
79			5'0	5'0	1'0	0'097	0'074	0'054
81			40'0	2'0	20'0	0'06	0'06	—
74			40'0	5'0	8'0	0'48	0'19	—
73			40'0	20'0	2'0	3'88	0'39	0'30
75			40'0	40'0	1'0	8'50	0'60	0'59
83			100	2'0	50'0	0'18	0'18	—
84			100	4'0	25'0	0'46	0'23	—
82			100	5'0	20'0	0'79	0'32	—
78			100	10'0	10'0	2'27	0'45	0'45
77			100	20'0	5'0	5'05	0'50	0'48
76			100	50'0	2'0	14'3	0'58	0'53
85			100	50'0	2'0	15'6	0'62	0'57
88			300	5'0	60'0	0'61	0'24	—
87			300	12'0	25'0	2'38	0'40	—
86		300	100'0	3'0	32'2	0'65	0'60	

sprechende Kühlung der Mischungskomponenten in leicht berechenbarer Weise hintangehalten werden.

⁵ (HNO₃) bzw. (SO₂) sind die analytischen Anfangskonzentrationen (Mol/L) von salpetriger bzw. schwefliger Säure im Reaktionsgemisch; φ ist das bezügliche Konzentrationsverhältnis, N₂O die Anzahl Millimole Stickoxydul, die pro L unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhalten wurde. α und β bedeuten die Ausbeuten an NO und N₂O, bezogen auf die zu Reaktionsende verbrauchten Mole schwefliger Säure; diese war bei allen hier wiedergegebenen Versuchen — mit Ausnahme von Nr. 79 und Nr. 75 — im Unterschuß zugegen; α_∞ und β_∞ sind diese Ausbeuten, wie sie nach Reaktionsende im Wege der Gasanalyse zur Beobachtung gelangten (α_∞+β_∞=1), (β_∞) bezeichnet die — gegenüber β_∞ im allgemeinen weniger verlässliche — Angabe nach der Permanganat-titration (vgl. I. Abschn. IV).

⁶ Die Numerierung schließt sich der entsprechenden in I an.

⁷ Aufsammlung und Analyse des Gases sind hier in Hinblick auf dessen geringes Ausmaß mit allzu großer Unsicherheit behaftet.

⁸ Geklammert, weil auch die KMnO₄-Methode hier einigermaßen unsicher ist; vgl. die vorstehende Anmerkung.

Schwefelsäurekonzentration soweit hinab, als es das Ziel, die Ergebnisse möglichst durchsichtig zu gestalten, erlaubte. Die Bildung von H_2SO_4 im Reaktionsprozeß läßt in dieser Hinsicht Vorlage von etwa $0\cdot01\ n$ H_2SO_4 so ziemlich als unterste Grenze erscheinen.

Die vorstehende Tabelle 1, die sich in Anordnung und Bezeichnung der Tabelle 4 in I anschließt, gibt die Zusammenstellung der bezüglichlichen Ergebnisse.

Die in Tabelle 1 enthaltenen Daten — zum Teil zusammengehalten mit den bezüglichlichen Ergebnissen aus I (Tabelle 4) für $0\cdot9\ n$ Schwefelsäure — sind in den Figuren 1—3 graphisch wiedergegeben. Für das konzentrierte System ($\text{H}_2\text{SO}_4=14\cdot2\ n$)

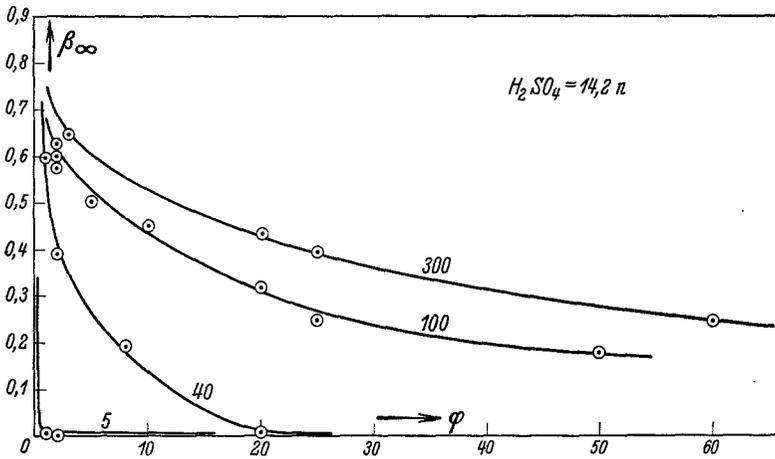


Fig. 1. Kurven konstanter HNO_2 -Konzentration [$(\text{HNO}_2) \cdot 10^3$].

enthält Fig. 1 die Ausbeuten an N_2O — β_∞ — als Funktion des Gehaltsverhältnisses φ , also in gleicher Darstellung wie in I, Fig. 2 ($\text{H}_2\text{SO}_4=0\cdot9\ n$). Man erkennt zunächst in *qualitativer* Hinsicht den der Sachlage in verdünnter Schwefelsäure völlig analogen Verlauf: je nach den Versuchsbedingungen läßt sich auch in Gegenwart starker Schwefelsäure sowohl die Richtung nach N_2O als die Richtung nach NO praktisch rein erreichen; es steigt — gleich den Befunden in Mitteilung I — die Ausbeute an N_2O einerseits bei festgehaltener HNO_2 -Konzentration mit sinkendem φ , also mit steigendem SO_2 -Gehalt, andererseits bei festgehaltenem φ , also bei gegebenen Konzentrationenverhältnis der beiden Säuren, mit steigendem HNO_2 -, d. i. steigendem Gesamtgehalt. Wohl aber liegt in *quantitativer* Hinsicht ein, wie man aus dem Gesamtbild erkennt, deutlicher *Einfluß des Schwefelsäuregehaltes* vor: je größer dieser ist, umso kleiner ist unter sonst überein-

Tabelle 2.

φ	$(\text{HNO}_2) \cdot 10^3$	$(\text{SO}_2) \cdot 10^3$	β_∞	
			(H_2SO_4)	
			0,9 n	14,2 n
2,0	300	150	0,86	0,70
	100	50,0	0,83	0,58
	40,0	20,0	0,80	0,39
	5,0	2,5	0,70	0,02
10,0	300	30,0	0,63	0,54
	100	10,0	0,58	0,40
	40,0	4,0	0,48	0,17

stimmenden Bedingungen (gleiche HNO_2 - und SO_2 -Konzentration) die N_2O -Ausbeute β_∞ (vgl. Fig. 2), und weiterhin, desto schneller sinkt diese letztere bei festgehaltenem φ mit sinkendem Gehalt der Partner (Tab. 2; die Ausbeutezahlen sind graphischer Interpolation entnommen).

Dieses letztere Verhalten, das sich auch dahin ausdrücken läßt, daß sich mit abnehmender H_2SO_4 -Konzentration die (gegen φ aufgetragenen) Kurven gleichen HNO_2 -Gehaltes einandernähern, ließ vermuten, daß diese Kurven, deren Auseinanderstreben noch in 0,9 n H_2SO_4 unsere seinerzeitigen Überlegungen (vgl. I, Abschn. VI) notwendig wesentlich beeinflußte, in äußerst verdünnter Schwefelsäure praktisch zusammenfallen; Fig. 3 zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Wesentlich dabei erschien uns die Frage, ob dieses Verhalten auf einen spezifischen Schwefelsäure- oder auf einen gene-

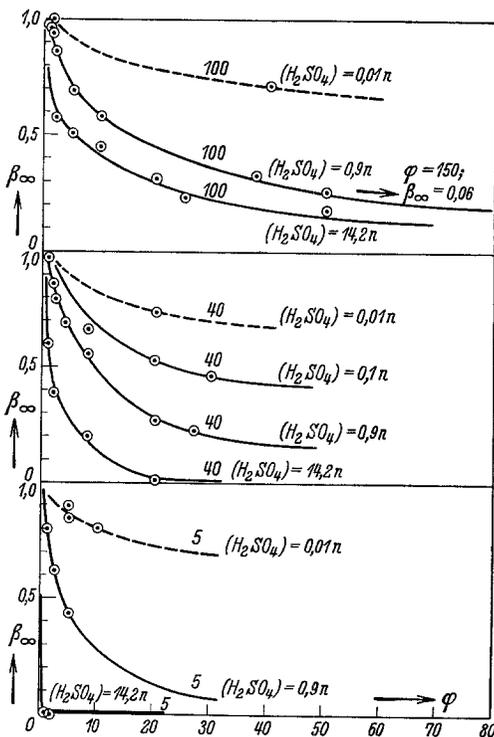


Fig. 2. Kurven konstanter HNO_2 -Konzentration $[(\text{HNO}_2) \cdot 10^3]$.

rellen Aciditäts-(H⁺-Ionen-)Einfluß zurückzuführen sei; daß *letzteres* zutrifft, erkennt man aus Versuchen, bei denen die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure nicht in schwefelsaurem, sondern in salpetersaurem bzw. perchlorsaurem Medium (gleichen

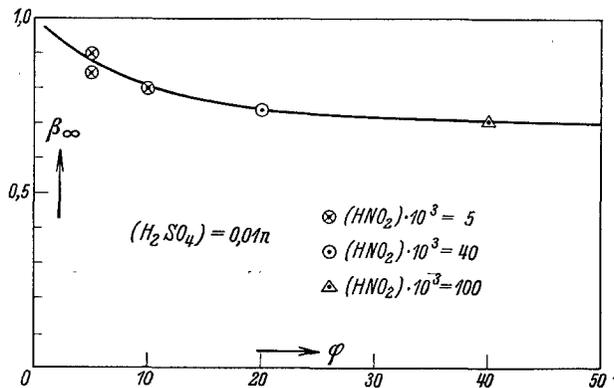


Fig. 3.

H⁺-Ionen-Gehaltes) erfolgte, und bei denen die N₂O-Ausbeute sich nicht nur untereinander praktisch identisch erwies (Tab. 3), sondern etwa auch jenes Niveau erreichte, das unsere Erfahrungen am Schwefelsäuresystem erwarten ließen. Unter Einem beweist Versuch Nr. 102 (Tabelle 3), daß — im Einklange mit ander-

Tabelle 3.

Vers. Nr.	[H ⁺]	Säure	Aequ./L	(HNO ₂) · 10 ³	(SO ₂) · 10 ³	φ	β _∞
102	0·9	HNO ₃	0·90	40·0	5·0	8·0	0·43
103		HClO ₄	0·90				0·42
—		H ₂ SO ₄	1·8 ⁹				zwischen 0·40 u. 0·50 ^{10a}

weitigen Erfahrungen — auch in Bezug auf SO₂ Salpetersäure kein Oxydationsmittel ist, ihre oxydierende Wirksamkeit vielmehr auch in diesem Falle an ihren Gehalt an salpetriger Säure geknüpft ist, ein Umstand, der in Hinblick auf gelegentlich geäußerte Vermutungen wohl auch für den Kammerprozeß nicht ganz ohne Bedeutung sein mag.

⁹ Praktisch kommt lediglich die erste Dissoziation in Betracht.

^{10a} Für H₂SO₄ = 0·9 n ([H⁺] = 0·45) ergab sich nach I β_∞ = 0·56, (β_∞) = 0·50, also im Mittel 0·53; erhöhtem Schwefelsäuregehalt ist entsprechend erniedrigte N₂O-Ausbeute zuzuordnen.

Weiterhin haben wir uns in diesem Stadium unserer Untersuchung noch nach zweierlei Richtungen zu orientieren versucht, einerseits dahingehend, ob das Aufteilungsverhältnis zwischen NO und N₂O wesentlich temperaturabhängig ist, andererseits in Richtung eines allfälligen NO-Einflusses. Ersteres ist nicht der Fall, was ja in Hinblick auf die offenbar entscheidende Rolle des Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten durchaus plausibel ist; 0,9 n Schwefelsäure ergab für (HNO₂)=0,040, (SO₂)=0,005 bei Zimmertemperatur $\beta_{\infty}=0,56^{10b}$ (I, Tab. 4, Vers. Nr. 25), bei 90° (Vers. Nr. 93) $\beta_{\infty}=0,53$; kleine Temperaturunterschiede, die bei unseren Versuchen gelegentlich vorkamen, sind also belanglos.

Der Einfluß von NO interessierte uns aus Gründen, auf die wir weiter unten noch zurückkommen.

Er ist nicht ganz einfach festzustellen. Vorausgehende Sättigung der Lösungen mit NO suchten wir mit Rücksicht auf die Möglichkeit eines zwischenzeitlich merklichen Ausmaßes der Einwirkung dieses Gases auf Sulfit¹¹ zu vermeiden; um in diesem Sinne die Zeitdauer dieses Zusammenbestehens möglichst zu kürzen, wählten wir den Weg der automatischen NO-Anreicherung durch lokal abgetrennte, dem Umsatz zwischen HNO₃ und SO₂ zeitlich unmittelbar vorausgehende Ansäuerung eines Anteils des Reaktionspartners Nitrit. Diese Methode hinwiederum hat den Nachteil, daß die Menge zersetzten Nitrits mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Verteilung des entstehenden NO zwischen Lösungs- und Gasraum nicht angebar ist¹², was weiterhin eine Unbestimmtheit im Betrage von φ zur Folge hat. Wir haben uns dadurch geholfen, daß wir in einem Bereiche arbeiteten, innerhalb dessen β_{∞} von φ praktisch kaum abhängig ist. Auf diese Weise konnten wir einem allfälligen Einfluß von NO nachgehen¹³.

Wir konnten einen solchen *nicht* feststellen.

^{10b} Vgl. Anm. 10a.

¹¹ E. TERRES und H. LICHTI, „Beihefte“ zur Z. angew. Ch. und Chem. Fabrik 8 (1934) 1; Z. angew. Ch. 47 (1934) 511.

¹² Vgl. I, Anm. 46. — Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler richtiggestellt; statt $1+\gamma$ hat es daselbst $1-\gamma$ zu lauten.

¹³ Vers. Nr. 104. Die Reaktionslösung wurde in einem geeigneten Dreikugelapparat aus drei Anteilen hergestellt: aus 500 cm³ Sulfit-Nitrit-Lösung mit einem Gehalt von 0,040 Molen (NO₂') und 0,002 Molen (SO₂), 50 cm³ Nitrit-Lösung mit einem Gehalt von 0,050 Molen (NO₂') und 450 cm³ 2,17 n H₂SO₄, welche letztere beide Anteile zunächst vereinigt (NO-Bildung) und hierauf schnell dem ersteren Anteil zugemischt wurden. Je nach dem Grade der HNO₃-Zersetzung liegt also eine Reaktionslösung vor, die pro L neben 0,002 Molen SO₂ und 0,9 n H₂SO₄ 0,040 bis 0,090 Mole HNO₃ enthält, also ein Konzentrationsverhältnis φ im Bereiche 20 bis 45 aufweist. Für beide Grenzfälle liest man aus den in I mitgeteilten Daten $\beta_{\infty}=0,30$ ab, welcher Wert also auch für die Zwischenlagen angenommen werden kann. In der Tat erhielten wir trotz Vorlage von NO gerade auch diesen Betrag ($\beta_{\infty}=0,31$; Vers. Nr. 104), was — zumindest für diesen Fall — die Einflußlosigkeit von NO dartut.

Deutungsversuch.

Gleichwie in unserer ersten Mitteilung sprechen wir auch hier vorerst lediglich von einem Deutungsversuch¹⁴, über den hinaus das hier geübte und durch die Sachlage bedingte Verfahren, aus den Aufteilungsbeobachtungen nach Ablauf der Reaktion den Reaktionsweg zu konstruieren, zunächst¹⁵ nicht verwertet werden soll. Jedenfalls aber sei bemerkt, daß der Mechanismus, den wir in I aus unseren Ergebnissen ablesen zu können glaubten, durch die hier gegebene Versuchserweiterung keine irgendwie eingreifende Abänderung zu erfahren braucht. Auch die nun vorliegenden Untersuchungen stehen mit dem in I diskutierten Mechanismus *im Einklange*: Der schnellen Umsetzung



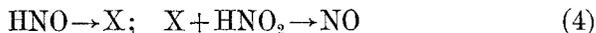
folge Aufteilung des gebildeten HNO einerseits zu N_2O



andererseits in Umsetzung mit HNO_2 zu NO, und zwar auf zwei Wegen, deren einer



sei, während wir den anderen, von HNO_2 zeitlich unabhängigen in das Schema



kleideten; es war dies jener Weg, der in I für die Auseinanderfaltung der β_∞ - φ -Kurven gleicher HNO_2 -Konzentration, die ansonsten zusammenfallen würden, verantwortlich gemacht wurde. Lassen wir in diesen letzteren Weg *H-Ion geschwindigkeitsbestimmend* eintreten, formulieren wir also (4)¹⁶ gemäß

¹⁴ Bei unseren Bestrebungen, unseren Versuchsergebnissen eine geeignete Reaktionsfolge anzupassen, haben wir uns selbstverständlich nicht auf den in I zur Diskussion gestellten Mechanismus beschränkt, sondern haben auch mancherlei andere Ansätze in Betracht gezogen, insbesondere — in Hinblick auf bekannte Erfahrungen mit HNO_2 als Oxydationsmittel — unter Einbeziehung des Zwischenstoffes NO_2 (bzw. N_2O_4) als Oxydans für SO_2 , entstammend der (außerordentlich schnell verlaufenden) Reaktion $2 \text{HNO}_2 = \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, so daß dann „Ort“ der Gabelung in die Richtungen NO und N_2O nicht erst HNO, sondern bereits HNO_2 wäre; träfe dies zu, so wäre wohl eine — antibate — Abhängigkeit der NO-Ausbeute vom Gehalte des Systems an NO zu erwarten, die wir indessen nicht finden konnten; vgl. oben S. 207.

¹⁵ Wir hoffen, den hier beregten Fragen auch noch von anderer Seite näher zu kommen, worüber wir gesondert berichten werden.

¹⁶ Hierdurch entfielen auch gewisse Bedenken bezüglich des Selbsterfalles von HNO, bzw. der Monomolarität der HNO-Zersetzung nach (4); vgl. I, Abschn. VI.



so fänden die Befunde ad Tabelle 2, Fig. 2 und 3, leichtin ihre Deutung. Lediglich der ergänzenden Annahme bedarf es, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten von (2), (3), (4^{*}) numerisch so liegen, daß die Hauptlast der Aufteilung zwischen NO und N₂O von (2) und (4^{*}), weniger von (3) übernommen wird.

Bei sehr geringem H⁻-Gehalt ((H₂SO₄) = 0·01 *n*) träte dann die Geschwindigkeit von (4^{*}) weitgehend zurück; die Reaktion verschiebt sich in Richtung von N₂O; soweit Aufteilung zwischen (2) und (3) erfolgt, resultiert, wie in I, Abschn. VI auseinandergesetzt, lediglich Abhängigkeit von dem Verhältnis φ zwischen Salpetrigsäure- und Schweflignsäure-Gehalt, also praktisch Identität des β_{∞} - φ -Verlaufes, unabhängig von den Konzentrationen der Komponenten, wie dies tatsächlich in auffälliger Weise beobachtet wurde (Fig. 3). Das entgegengesetzte Extrem läge bei hohem H⁻-Gehalt (konzentrierte Schwefelsäure) vor: Aufteilung in erster Linie zwischen (2) und (4^{*}) unter Überwiegen der Richtung nach NO, dank des nun entscheidenden Einflusses der hohen H⁻-Konzentration, der die Geschwindigkeit von (4^{*}) proportional ist; starker Anstieg der NO-Ausbeute mit steigender Konzentration der H⁻-Ionen bzw. der Schwefelsäure (Tabelle 2).

Es mag nicht uninteressant sein, die analytischen Ausdrücke zu diskutieren, zu denen in Verfolg dieser Darlegungen die in I aufgestellten simultanen Differentialgleichungen führen. Die Rechnung vereinfacht sich außerordentlich, wenn die Umsetzung (1) als relativ so schnell verlaufend betrachtet wird, daß die Aufteilung von HNO praktisch erst nach deren (stöchiometrischem) Ablauf einsetzt. Dann lautet das System der Differentialgleichungen

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(a - 2z - \frac{y}{2} \right)^2 \quad (\text{II})$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3 c \left(a - 2z - \frac{y}{2} \right) \quad (\text{III})$$

$$\frac{dy_4^*}{dt} = k_4^* h \left(a - 2z - \frac{y}{2} \right), \quad (\text{IV})$$

wenn y_3 , y_4^* , z die Umsatzvariablen von (3), (4^{*}), (2) sind, gemessen an NO ($y_3 + y_4^* = y$), bzw. an N₂O (Mol/L), k (entsprechend

¹⁷ Die Ordnung in Bezug auf H⁻-Ion kann in Hinblick auf dessen auch in der verdünntesten der untersuchten H₂SO₄-Systeme praktisch vorliegende Konstanz bei unseren Versuchen natürlich nicht in Erscheinung treten.

indiziert) die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten und a, c, h die (Anfangs-)Konzentrationen an (unterschüssiger) SO_2 , an HNO_2 und an H^+ sind, von denen die beiden letzteren, als im Überschuß vorhanden, praktisch konstant angenommen seien ($\varphi \gg 1$).

Für die Extremlagen von $[\text{H}^+]$ kämen nach Obigem einerseits (IV) (geringe Acidität; $y_3 \doteq y$), andererseits (III) (hohe Acidität; $y_{4*} \doteq y$) praktisch in Wegfall. Integration unter Eliminierung von t und unter Bedachtnahme auf die Verhältnisse bei Aufbrauch von SO_2 (a):

$$a = \frac{y_\infty}{2} + 2z_\infty$$

gibt diesfalls bei Einführung der Ausbeute α_∞ an NO :

$$\alpha_\infty = \frac{y_\infty}{2a}$$

für geringe Acidität

$$e^{-\rho \alpha_\infty} = \frac{1}{1 + \rho},$$

wo $\rho = 4 \frac{k_2}{k_3} \frac{1}{\varphi}$ (Ausbeute lediglich φ -abhängig);

für hohe Acidität

$$e^{-\lambda \alpha_\infty} = \frac{1}{1 + \lambda},$$

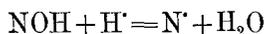
wo $\lambda = 4 \frac{k_2}{k_{4*}} \frac{a}{h}$ (Ausbeute — bei Konstanz von $[\text{H}^+]$ — lediglich (SO_2)-abhängig).

Nach Maßgabe des Zutreffens der gemachten Voraussetzungen wäre gemäß dieser letzteren Beziehung die Ausbeute an NO bzw. N_2O in erheblich saurem System (also wohl bereits in rund 1:0 H_2SO_4) von der HNO_2 -Konzentration praktisch unabhängig; in der Tat zeigt das Kurvenbild, Mitteilung I, Fig. 5, das für jeweils konstanten SO_2 -Gehalt den Verlauf der N_2O -Ausbeute mit wechselndem HNO_2 -Gehalt wiedergibt, — von Details abgesehen — merkliche Einflußlosigkeit dieses letzteren Gehaltes, wiewohl dieser in weitem Umfange (etwa 1:10) variiert worden war^{18, 19}.

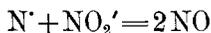
¹⁸ Daß sich für $\varphi \leq 1$ β_∞ der Einheit nähern muß, läßt unser Reaktionsbild unmittelbar vorhersehen, mangelt es doch unter diesen Bedingungen — wie übrigens zunächst auch noch nach Überschreiten des „stöchiometrischen“ Verhältnisses $\varphi = 1$ — dank des Aufbrauches der salpetrigen Säure durch (1) an Substrat.

¹⁹ Wir sind auch noch einen Schritt weiter gegangen und haben versucht, auf Grund unserer Arbeitshypothese in Verfolg obiger Beziehungen zu einem Zahlenwert für das Koeffizientenverhältnis k_2/k_3 einerseits, k_2/k_{4*} andererseits zu gelangen. In ersterer Richtung verwerteten wir die Versuche 97—100

Welcher Natur allerdings das X ist, das nach (4*) aus einer Reaktion zwischen NOH und H⁺ hervorgehen mag, um dann weiterhin seinerseits mit HNO₂ unter NO-Bildung zu reagieren, kann vorerst nicht entschieden werden. Man könnte an einem Vorgang



denken, der eine Art „Neutralisation“ des „amphoteren“ Nitroxyls darstellen würde, wobei diese Umsetzung zwischenzeitlich dadurch einen erheblichen Bereich gewinnt, daß die anschließende Folge-reaktion, die dann wohl



zu schreiben wäre, das amphotere Gleichgewicht dauernd stört. Ob diese Annahme zu Recht besteht, müssen weitere Versuche lehren²⁰.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Im Zuge unserer Untersuchungen, die der Frage gelten, wie weit nach den Methoden der chemischen Kinetik ein Einblick in den Mechanismus der Bleikammerreaktion zu gewinnen wäre, wurden die in unserer ersten Mitteilung enthaltenen, die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure betreffenden Versuchsreihen nach mehrfacher Richtung erweitert.

2. Variation der Schwefelsäurekonzentration (zwischen etwa 14'0 und 0'01 *n*) gibt qualitativ ein dem Verlaufe in rund 1'0 *n* H₂SO₄ (Mitteilung I) durchaus gleichartiges Reaktionsbild. Auch in konzentriertem System läßt sich die genannte Umsetzung je nach den Versuchsbedingungen praktisch quantitativ sowohl in Richtung nach NO als in Richtung nach N₂O leiten.

3. In quantitativer Beziehung liegt ein deutlicher Einfluß des Schwefelsäure- d. i. des H⁺-Ionen-Gehaltes vor: mit wachsender Schwefelsäure-(H⁺-)Konzentration verschiebt sich das Ausbeute-

(H₂SO₄)=0'01 *n*), die größenordnungsmäßig $k_2/k_3 \sim 50$ ergeben, während wir zur Ermittlung des zweitgenannten Verhältnisses eben auch die Kurvenschar, I, Fig. 5, heranzogen, die $k_2/k_4^* \sim 30$ liefert, wobei beide Werte einer Mittelbildung aus Einzelwerten entstammen, die trotz starker Variation der Versuchsbedingungen eine solche ganz wohl zuließen.

²⁰ Diskutiert man im übrigen obigen Sachverhalt weniger vom Standpunkt der H⁺-Ionen als von dem der Schwefelsäure, so wird man, wie man leicht erkennt, auf die Nitrososulfosäure verwiesen (vgl. I, Vorbemerkung), die als Zwischenstoff auf dem Wege der Schwefelsäurebildung im Kammerverfahren mehrfach angenommen worden ist.

verhältnis zwischen Stickoxyd und Stickoxydul zugunsten des ersteren.

4. Mit abnehmender Acidität wird das genannte, nunmehr zugunsten von Stickoxydul gelegene Ausbenteverhältnis bloß noch (und zwar in nicht sehr hohem Grade) von dem Gehaltsverhältnis zwischen salpetriger und schwefliger Säure abhängig.

5. Die Aufteilung in Richtung nach den beiden genannten Reaktionsprodukten ist kaum temperaturabhängig.

6. Ein Einfluß des Gehaltes des Systems an NO konnte nicht festgestellt werden.

7. Der Mechanismus, den wir in unserer ersten Mitteilung den damaligen Verhältnissen anzupassen versuchten, scheint auch den erweiterten Beobachtungen durchaus gerecht werden zu können. Der von HNO in stufenweiser Umsetzung mit HNO₂ zu NO führende Reaktionsweg dürfte es sein, der für den geschilderten Säureeinfluß verantwortlich zu machen ist, indem seine geschwindigkeitsbestimmende Stufe in einer Reaktion zwischen HNO und H⁺ zu bestehen scheint, so daß mit wachsender Acidität Lenkung der Reduktion von salpetriger Säure durch SO₂ in Richtung nach NO erfolgt.

8. Über die spezielle Gestaltung dieses letzteren Reaktionsweges werden Vermutungen geäußert.

Auch bei vorliegender Untersuchung hatten wir uns der materiellen Unterstützung seitens der ÖSTERREICHISCHEN DYNAMIT NOBEL AKT.-GES., Wien, zu erfreuen, wofür wir dem Unternehmen und seinen leitenden Herren Generaldirektor ERWIN PHILIPP und Direktor Ing. BELA FREUND auch an dieser Stelle bestens danken.