

Zur Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans.

(Ein Beitrag zur Theorie des Bleikammerverfahrens.)

Von

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

(Eingelangt am 22. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

Das Bestreben, eine experimentell gefundene Reaktionsweise jenem Reaktionsverlauf zuzuordnen, der als Reaktionsmechanismus zu gelten hat, wird vielfach gewisser Willkür nicht entraten können. Diese Willkür nach Tunlichkeit einzuschränken und so aus der Vielfalt der möglichen Mechanismen, wie solche oft vorliegt, den zur Zeit wahrscheinlichsten zu wählen, ist dann Sache des chemischen Gefühls. Daß ich die Einschränkung „zur Zeit“ beifüge, mag darauf hinweisen, wie sehr eine solche Wahl von der Tiefe des Einblicks abhängen kann, den wir mit fortschreitender Erkenntnis gewinnen.

Ich schicke diese Bemerkung voraus, weil ich im folgenden für eine Reihe nicht unwichtiger Reaktionen einen Mechanismus angeben möchte, der mir erst auf Grund neuerer Befunde und Überlegungen nahezu liegen scheint. Wohl weiß ich kein weites kinetisches¹ Versuchsmaterial vorzulegen, das diesen Mechanismus in bestechender Weise belegen würde, andererseits aber scheue ich mich nicht, ihn einer Reihe eigener, etwa ein Jahrzehnt zurückliegender experimenteller Ergebnisse zuzuordnen und so den seinerzeitigen Befunden eine Erklärung zu geben, die von den damaligen Deutungsversuchen abweicht.

Es ist die Kinetik der salpetrigen Säure, die mich zu vorliegender Notiz veranlaßt, aber nicht die Kinetik ihrer Zersetzung, die mich — im Verein mit ausgezeichneten Mitarbeitern — in früheren Jahren vielfach beschäftigt hat, sondern die ihrer *Oxydationsweise*.

In Analogie zur Reaktionsweise, die ich kürzlich den Halogen-Sauerstoffsäuren (Halogen-Sauerstoffpersäuren) in ihrer Reaktion mit Jodion² und Wasserstoffsuperoxyd³ zuzusprechen versuchte, und die

¹ Das Versuchsmaterial, das im folgenden in erster Reihe diskutiert wird, ist insofern nicht kinetischer Natur, als hier der zeitliche Reaktionsverlauf nicht erfassbar ist.

² Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

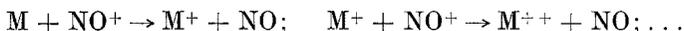
³ Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

einer bisher kaum durchsichtigen Kinetik eine, wie ich glaube, befriedigende Deutung zu geben vermag, scheint es mir, daß auch salpetrige Säure im Wege des Gleichgewichtes



zu reagieren vermag.

Den Anstoß zu dieser Vermutung gaben mir Überlegungen über Angriff (Korrosion) von Metallen durch Salpetersäure. Dieser führt bekanntlich über salpetrige Säure,⁵ so daß die Frage nach dem Mechanismus der Metallauflösung zur Frage nach dem Mechanismus der Metallionbildung aus Metall (M) + HNO₂ wird. Der Annahme primärer Oxyd- (Oxydul-) Bildung im Wege etwa von $\text{M} + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MO} + 2 \text{NO}^6$ ist im Sinne der electron transfer-Theorie, die wohl ganz allgemein „ionale“ Oxydations- und Reduktionsvorgänge beherrscht, die Vorstellung stufenweiser Elektron-Ab- und -Aufladung jedenfalls vorzuziehen. Dies nun aber legt ein Schema nahe, wonach beim Angriff von Metallen durch salpetrige Säure Metallion- und Stickoxydbildung im Wege der einfachen Elektronübergänge



erfolgt.

Die Annahme von Existenz und Wirkungsweise des NO⁺-Kations erfährt eine, wie ich glaube, recht wesentliche Stütze durch die sehr bemerkenswerten Arbeiten von *C. K. Ingold* und Mitarbeitern,⁷ die den unzweideutigen Beweis für die Existenz von NO₂⁺, dem „Nitroniumion“, erbrachten, das als Bruchstück der Salpetersäure wohl in Parallele zu setzen ist zu NO⁺, dem Bruchstück der salpetrigen Säure.⁸

⁴ In Hinblick auf die Schwäche der salpetrigen Säure empfiehlt sich diese Formulierung an Stelle von $2 \text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$.

⁵ S. z. B. *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **147**, 69 (1930). — *E. Abel*, *Angew. Chem.* **43**, 732 (1930); **44**, 667 (1931); *Mh. Chem.* **68**, 387 (1936).

⁶ Meine seinerzeitige gelegentliche Formulierung, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 544 (1944), möchte ich durch die hier zum Ausdruck gebrachte ersetzt wissen. — Den Ausführungen von *U. R. Evans* über Angriff durch Salpetersäure in seinem ausgezeichneten Buche „Introduction to metallic corrosion“ (London, Edw. Arnold & Co., 1948; S. 60f.) vermag ich mich nicht vollends anzuschließen.

⁷ *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *E. R. A. Peeling*, *Nature* (London) **158**, 480 (1946). — *D. G. Goddard, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, *Nature* (London) **158**, 480 (1946). — *C. K. Ingold, D. J. Millen* und *H. G. Poole*, *Nature* (London) **158**, 480 (1946). — S. auch *G. A. Benford* und *C. K. Ingold*, *J. chem. Soc. London* **1938**, 929. — *C. K. Ingold* und *E. Hilda Ingold*, *Nature* (London) **159**, 743 (1947). S. auch *F. H. Wertheimer* und *M. S. Kharasch*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1871 (1946).

⁸ In Analogie wäre dem NO⁺-Ion der Name „Nitroniumion“ beizulegen.

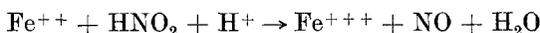
Soweit nun salpetrige Säure über NO^+ -Ion oxydiert, muß die Oxydationsgeschwindigkeit auf diesem Wege H^+ -abhängig, und zwar proportional der H^+ -Konzentration sein, da

$$[\text{NO}^+] = \text{prop.} * \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{OH}^-]} = \text{prop.} [\text{HNO}_2][\text{H}^+].$$

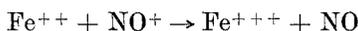
Tatsächlich fanden wir⁹ auf einer der Reaktionslinien, die mittels HNO_2 von Fe^{++} zu Fe^{+++} führen,

$$\frac{d(\text{Fe}^{+++})}{dt} = \text{prop.} [\text{Fe}^{++}][\text{HNO}_2][\text{H}^+]$$

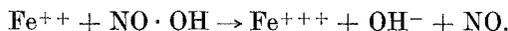
und schrieben diesen Sachverhalt damals, wenn auch etwas zögernd,¹⁰ der *trimolaren* Reaktion



zu („ H^+ -Ionen-Katalyse“ des Fe^{++} — HNO_2 -Weges¹¹), an deren Stelle nun aber — geschwindigkeitbestimmend — der *bimolare* Umsatz



zu treten hat. Der Fe^{++} — HNO_2 -Weg aber, der dem Fe^{++} — NO^+ -Weg parallelgeschaltet ist, ist nunmehr wohl richtiger zu schreiben:



Es ist offenbar der undissoziierte Anteil der Base „Nitriumhydroxyd“, die hier, proportional $[\text{HNO}_2]$, reagiert.

Im übrigen zeigt auch die Literatur, insbesondere jene über analytische Bestimmungsmethoden, daß zur schnellen Oxydation durch salpetrige Säure Ansäuerung erforderlich bzw. empfehlenswert ist.¹²

Trifft nun aber das genannte Schema zu, so steht zu erwarten, daß sich ihm auch jene Umsetzung einordnet, die unter allen HNO_2 -Reaktionen die weitaus wichtigste ist, die *Bleikammerreaktion*. Ich hatte dieser Reaktion, insbesondere unter Mitarbeit meines hochgeschätzten Kollegen Dr. *Josef Proisl*, viel Arbeit und Mühe zugewandt,¹³ ohne daß es gelang, die weitgehenden experimentellen Ergebnisse voll zu klären.

⁹ *E. Abel, H. Schmid und F. Pollak*, Mh. Chem. **69**, 125 (1936). — S. auch *E. Schröder*, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 20 (1936).

¹⁰ Wir ventilierten allerdings schon damals (l. c. S. 140; s. auch l. c. S. 142, Anm. 51) den hier verzeichneten Weg; unser Zusatz „... wobei freilich der Zwischenstoff NO^+ vorerst kaum weiter belegt werden kann“, hat seither wohl wesentlich an Gewicht verloren.

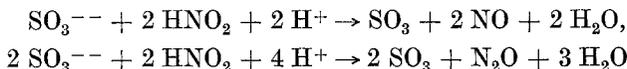
¹¹ S. weiter unten.

¹² S. z. B. *A. Kurtenacker und H. Spielhaczek*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 321 (1934).

¹³ *E. Abel und J. Proisl*, „Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion“ I (mitbearb. von *J. Schafranik* und *R. Smrz*), Mh. Chem. **66**, 6 (1935); II, Mh. Chem. **70**, 201 (1937). — S. auch *E. Abel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 34 (1933); Österr. Chemiker-Ztg. **39**, 1 (1936).

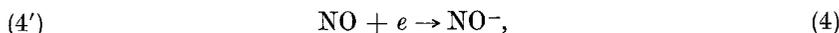
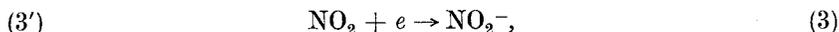
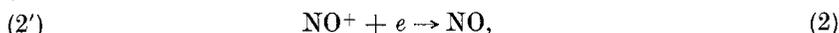
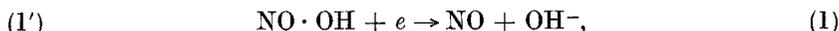
Es fragt sich, ob und wie weit dies nach der nun hier vertretenen Anschauung möglich ist.

Wir legten der Untersuchung der Bleikammerreaktion zunächst die — außerordentlich schnell verlaufende — Umsetzung zwischen schwefeliger und salpetriger Säure in wäßriger, H_2SO_4 enthaltender Phase zugrunde, die in wechselnden Ausmaßen zu Stickoxyd und Stickoxydul führt, gemäß den Bruttoreaktionen — in schematischer Schreibweise —:

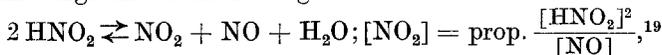


und suchten aus der Abhängigkeit der Ausbeuten an diesen Gasen von den Konzentrationen der beiden Reaktionskomponenten auf den Mechanismus zu schließen. Die wesentlichsten Ergebnisse können wohl dahin zusammengefaßt werden, daß der Ausbeute an N_2O — in Prozenten des Ausmaßes der umgesetzten schwefligen Säure¹⁴ — förderlich, mithin jener an NO ungünstig sind: niedriger Schwefelsäure- und hoher Schwefligsäuregehalt, niedriges Verhältnis $\frac{(\text{HNO}_2)_0}{(\text{SO}_3^{--})_0}$ ($= \varphi$) der Ausgangskonzentrationen, bei Konstanz dieses Verhältnisses hohes Konzentrationenniveau.¹⁶

Wir akzeptieren im folgenden die Auffassung, daß die Primärreaktionen lediglich in electron transfer-Reaktionen bestehen. Weiters schreiben wir der salpetrigen Säure als Oxydant generell vier Reaktionswege [(1) bis (4)]^{17a} zu:



von denen die erstgenannten drei dieselben sind, die wir seinerzeit^{17b} bei der Fe^{++} -Oxydation aufgefunden haben und oben erneut diskutierten; $\text{NO} \cdot \text{OH}$ und NO^+ entstammen den bereits genannten Gleichgewichten, NO_2 dem vorgeschalteten Gleichgewichte¹⁸



¹⁴ Unsere Versuche waren in überwiegender Weise so durchgeführt, daß schweflige Säure gegenüber salpetriger Säure im Unterschluß war.

¹⁵ Der Index ₀ weise auf Ausgangskonzentrationen hin.

¹⁶ Über Einzelheiten in dieser Richtung s. S. 385.

^{17a} Bezüglich der „gestrichelten“ Bezeichnung [(1') bis (4')] s. S. 384.

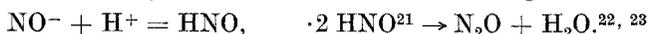
^{17b} S. Anm. 9.

¹⁸ S. insbesondere auch *E. Schröer*, l. c.

¹⁹ Bei der außerordentlich großen Schnelligkeit der Gesamtreaktion dürfte die Annahme gerechtfertigt sein, daß während des Reaktionsablaufes die entwickelten Gase praktisch in der flüssigen Phase gelöst bleiben.

NO (als Oxydans) dem von den Reaktionen (1) bis (3) gelieferten Reaktionsprodukt.

Die vorliegende $\text{SO}_3^{--} \rightarrow \text{SO}_3$ -Oxydation wird nun aber im Prinzip sehr viel komplizierter sein als die analoge $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ -Oxydation,²⁰ weil letztere des transfers bloß *eines* Elektrons bedarf, um zum Reaktionsprodukt zu gelangen, während erstere deren *zwei* erfordert und daher offenbar über ein Zwischenprodukt führen muß, über das SO_3^- -Ion (Reaktionengruppe I). Dieses wiederholt (Reaktionengruppe II) — wieder in genereller Fassung der obwaltenden Verhältnisse — bei seiner Oxydation zu SO_3 das gleiche Reaktionenspiel — Reaktionswege nun gestrichelt: [(1') bis (4')] — wie SO_3^{--} bei dessen Oxydation zu SO_3^- , so daß es, von SO_3^- ausgehend, nochmals zu denselben vier Reaktionswegen kommt, SO_3^- in SO_3 überführend. Von diesen $2 \times 4 (= 8)$ Reaktionswegen — wechselnden Ausmaßes — führen je die drei erstgenannten zu NO als Reaktionsprodukt, je der letztgenannte [(4) und (4')] zu N_2O , im Wege der „unendlich schnellen“ Folge-Reaktionen:



Über das *allgemeine* Reaktionsschema [(1) bis (4)] superponieren sich naturgemäß Besonderheiten, im $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ -System dahingehend, daß hier Reaktionsweg (4) unterbleibt: die Fe^{++} -Oxydation geht ohne N_2O -Entwicklung vor sich. Ob Gleiches auch im SO_3^{--} -System für die erste Oxydationsstufe $\text{SO}_3^{--} \rightarrow \text{SO}_3^-$ gilt, läßt sich zur Zeit kaum entscheiden;²⁴ die Annahme eines Doppelweges nach N_2O ist jedenfalls die allgemeinere.

Für den *Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren*, losgelöst von allen Begleitvorgängen, ergibt sich hiernach das nachfolgende Schema:²⁵

²⁰ S. Anm. 9.

²¹ Bzw. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

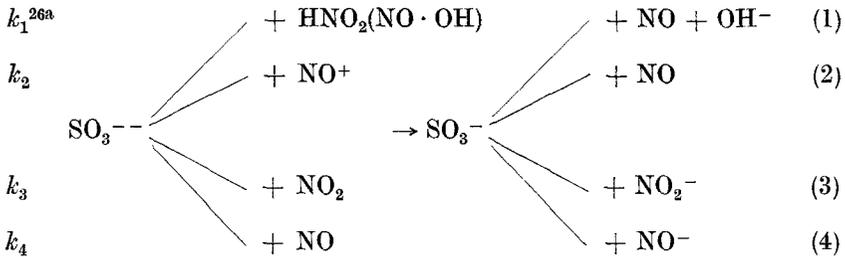
²² E. Abel, J. Proisl und A. Orlicek, Mh. Chem. **72**, 1 (1938). Von Nebenreaktionen, wie Stickstoffentwicklung (s. E. Abel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. I. c.), sei abgesehen.

²³ Wohl die älteste Beobachtung der Reduktion von NO zu N_2O durch SO_2 in Gegenwart von Wasser rührt von J. Pelouze her [Ann. Chim. Phys. (2), **60**, 162 (1835)]. Diese Reaktion hat dann späterhin (C. Irwin, K. Weber, G. Lunge u. a.) in der Theorie des Bleikammerverfahrens eine erhebliche Rolle gespielt.

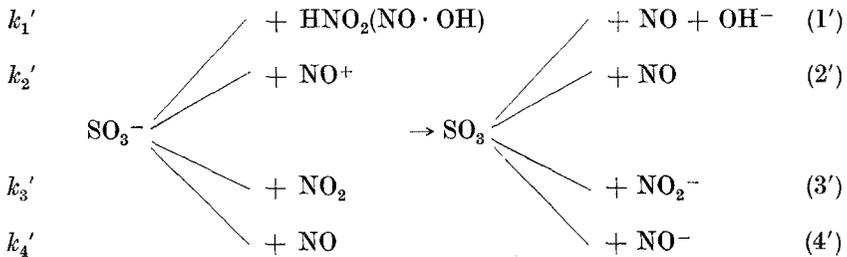
²⁴ Die Untersuchungen von E. Terres und H. Lichti [Beih. Angew. Chem. u. Chem. Fabrik Nr. 8, 1—9 (1934); Angew. Chem. **47**, 511 (1934)] scheinen dafür zu sprechen, daß es insbesondere das dem Reaktionenspiel entstammende SO_3^- ist, das über NO^- zu N_2O reagiert, so daß von den beiden Wegen (4) und (4') der letztere vorherrscht.

²⁵ Die außerordentliche Schnelligkeit der hier behandelten Reaktion und die sich hieraus ergebende Unmöglichkeit ihrer zeitlichen Verfolgung läßt natürlich innerhalb des hier aufgezeigten Mechanismus viele kinetische Detailfragen offen; Zweck vorliegender Mitteilung ist lediglich, den Rahmen anzugeben, innerhalb dessen sich der Reaktionsverlauf abspielt.

Reaktionengruppe I.



Reaktionengruppe II.



In dieser allgemeinen Fassung besorgt die Aufteilung der Reaktionsprodukte in NO und N₂O sowohl Reaktionengruppe I als Reaktionengruppe II, innerhalb derer je drei Reaktionslinien [(1), (1'); (2), (2'); (3), (3')] nach NO führen, je eine [(4), (4')] nach N₂O. Demgemäß wird jede Maßnahme der N₂O-Ausbeute günstig, also der NO-Ausbeute ungünstig sein, die die Reaktionen (4), (4') gegenüber einem der übrigen Reaktionswege begünstigt bzw. die diese letzteren Reaktionswege gegenüber (4), (4') benachteiligt. Man erkennt, daß dies unter sonst unveränderten Bedingungen der Fall ist: je niedriger der Säuregehalt^{26b} ist; Benachteiligung von (2), (2'):

$$\left(\frac{d(\text{SO}_3)}{dt} \right)_{(2), (2')} = [k_2(\text{SO}_3^{--}) + k_2'(\text{SO}_3^-)](\text{HNO}_2)(\text{H}^+);$$

je höher der Schwefligsäuregehalt ist; Begünstigung von (4), (4') durch jeweils²⁷ vermehrte Darbietung von NO:

^{26a} In diesen *k*-Koeffizienten seien die Geschwindigkeitskoeffizienten und alle jene Gleichgewichtskonstanten (Proportionalitätsfaktoren) zusammengefaßt, die von den bezüglichen analytischen Gehalten (runde Klammerung) zu den tatsächlichen Konzentrationen der angeschriebenen Molgattungen führen.

^{26b} Im Hinblick auf das Gebiet hoher H₂SO₄-Konzentrationen beachte man etwa Anm. 33.

²⁷ „Jeweils“ bezogen auf gleichen prozentischen Reaktionsfortschritt, nicht aber auf gleiche Reaktionszeit.

$$\left(\frac{d(\text{SO}_3)}{dt}\right)_{(4), (4')} = [k_4(\text{SO}_3^{--}) + k_4'(\text{SO}_3^-)](\text{NO})$$

und gleichzeitig Benachteiligung von (3), (3') im Wege deren hierdurch bewirkter Verlangsamung;²⁸ je niedriger das Konzentrationsverhältnis

$\varphi \left(= \frac{(\text{HNO}_2)_0}{(\text{SO}_3^{--})_0} \right)$ ist, je niedriger also bei gleichem Schwefligsäuregehalt der HNO_2 -Gehalt ist; Benachteiligung von (3), (3'):

$$\left(\frac{d(\text{SO}_3)}{dt}\right)_{(3), (3')} = [k_3(\text{SO}_3^{--}) + k_3'(\text{SO}_3^-)] \frac{(\text{HNO}_2)^2}{(\text{NO})^2}$$

Man erkennt, wie sehr die „ N_2O -Richtung“ durch die „ NO -Richtung“ unter Umständen autokatalysiert werden kann,²⁹ und zwar in doppelter Weise, durch Beschleunigung in ihrer eigenen Richtung und durch Verlangsamung in der mit ihr konkurrierenden „ NO -Richtung“. In gleichem Sinne wirkt, NO liefernd, die unter geeigneten Konzentrationsbedingungen eintretende Nebenreaktion des Zerfalles der salpetrigen Säure.³⁰

Mit allen diesen Folgerungen aus diesem so sehr komplizierten Reaktionenspiel stimmen nun unsere seinerzeitigen Ergebnisse, die damals keinesfalls volle Erklärung finden konnten, soweit ich sehe, durchaus überein. Ich faßte diese damals³¹ dahin zusammen, daß „die Ausbeute an N_2O bei konstant gehaltenem HNO_2 -Gehalt mit wachsendem Verhältnis φ der Salpetrigsäure- zur Schwefligsäurekonzentration sinkt . . ., und zwar um so mehr sinkt, je verdünnter ($\varphi = \text{konst.}$) die Salpetrigsäure, je verdünnter also der Totalgehalt an HNO_2 plus SO_2 ist“ — wie der hier entwickelte Mechanismus nun zeigt, dank der geringeren Er giebigkeit und daher jeweils geringeren Konzentration an NO — „und je größer der Schwefelsäuregehalt ist“. Unter entgegengesetzten Bedingungen, in verdünnter Schwefelsäure, konnten wir schweflige Säure, nicht allzu geringer Konzentration, mittels Salpetrigsäure, von mäßig überschüssigem Gehalt, fast quantitativ im Sinne der N_2O -Stöchiometrie oxydieren.

Desgleichen findet nun der S. 382 erwähnte Befund seine ungezwungene Deutung, wonach bei festgehaltenem Verhältnis φ der Ausgangskonzentrationen der beiden Komponenten HNO_2 und SO_3^{--} Erhöhung des Konzentrationsniveaus die Ausbeute an N_2O im allgemeinen fördert, und zwar in um so höherem Grade, je höher der Säuregehalt ist. Dieser

²⁸ S. den nachfolgenden Punkt.

²⁹ Es bleibe allerdings nicht unvermerkt, daß wir bei einem der Versuche NO im Wege vorhergehender teilweiser Zersetzung von salpetriger Säure vorlegten, ohne daß ein merklicher Einfluß resultierte, doch erschien uns dieses Ergebnis schon seinerzeit wenig maßgeblich.

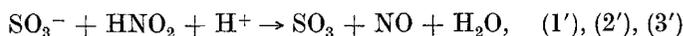
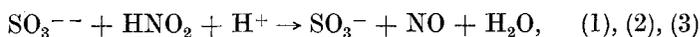
³⁰ *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter, *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

³¹ *S. z. B. Österr. Chemiker-Ztg.* l. c.

Befund hatte sich seinerzeit allen Bemühungen zur Klarstellung entzogen. Nun aber wirkt gemäß dem hier erörterten Mechanismus gleichzeitige Erhöhung beider Partnerkonzentrationen gegenläufig, N_2O -Entwicklung einerseits fördernd (SO_3^{--} -Einfluß), andererseits hemmend (HNO_2 -Einfluß); dieser hemmende Einfluß tritt um so weniger hervor, je höher der Säuretiter ist; denn von den beiden über NO^+ und NO_2 laufenden Parallelreaktionen verliert die letztere, deren Geschwindigkeit mit dem Quadrate der HNO_2 -Konzentration wächst, um so mehr an Umfang, je mehr die erstere, da säureabhängig, an Umfang gewinnt. Dieses Kompensationenspiel³² läßt den eigenartigen Verlauf der φ -Ausbeute-Kurven vollends voraussehen: sie werden um so mehr auseinanderfallen, je höher, sich einander um so mehr nähern, je geringer der Säuregehalt ist, und mögen in geeignet schwach sauren Lösungen sich nahezu decken. All dies haben wir in der Tat in weitem Ausmaße gefunden.

Im *Bleikammerverfahren* hinwiederum führt die Schwefelsäurebildung deshalb praktisch quantitativ nach NO , weil selbst bei so niedrigem Konzentrationsniveau der salpetrigen Säure, wie sich dieses dank der Pufferung durch Nitrosylschwefelsäure einstellt, die H^+ -(Säure-)abhängige Geschwindigkeit der Reaktionen (2), (2') in hochprozentiger Schwefelsäure³³ derart hoch ist, daß für alle sonstigen Parallelreaktionen, also insbesondere auch für die nach N_2O führenden Reaktionen (4), (4'), selbst bei erheblichem Schwefligsäuregehalt, kein irgend maßgeblicher Raum bleibt. Die genannte Pufferung aber schafft den Bestand eines HNO_2 -Reservoirs so niedrigen Niveaus, daß dauernde Stabilität dieser Säure gewährleistet ist.³⁰

Gemäß dem diskutierten Mechanismus sind es vier Bruttoteilreaktionen:



die sich zu dem S. 383 genannten doppelwegigen Bruttovorgang zusammenfügen. Seine *Kinetik*, in ihrer vollen Entwicklung, wie sie diesem

³² Auf diese gegenläufigen Effekte sind gelegentliche Besonderheiten im Verlaufe der φ -Ausbeute-Kurven (Minima, Überschneidungen) zurückzuführen.

³³ Auch an dieser Stelle sei auf die Untersuchungen von *C. K. Ingold* und Mitarbeiter (l. c.) über die quantitative Aufspaltung von HNO_3 in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von NO_2^+ verwiesen. Ob sich HNO_2 , im Ausmaße der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure, analog verhält, läßt sich nicht voraussagen; s. Anm. 26 b.

³⁴ S. Anm. 24.

Mechanismus entspricht, verfolgt an NO und N₂O [(NO)_t = y; (N₂O)_t = z; Mol/l], findet seinen Ausdruck in den Differentialgleichungen:

$$\frac{dy}{dt} = (\text{SO}_3^-)_s \left\{ [\text{K}_1 + \text{K}_2 + \frac{\text{K}_3}{y} - \text{K}_4 y] \sigma + [\text{K}_1' + \text{K}_2' + \frac{\text{K}_3'}{y} - \text{K}_4' y] \right\}^{35, 36}$$

wenn σ das aus der Stationaritätsbedingung³⁷ (s) für (SO₃⁻) folgende Verhältnis

$$\sigma = \frac{(\text{SO}_3^{--})}{(\text{SO}_3^-)_s} = \frac{(\text{K}_1' + \text{K}_2') y + \text{K}_3' + \text{K}_4' y^2}{(\text{K}_1 + \text{K}_2) y + \text{K}_3 + \text{K}_4 y^2}$$

bedeutet,

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} (\text{SO}_3^-)_s [\text{K}_4 \sigma + \text{K}_4'] y.$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} \text{K}_1 &= k_1 (\text{HNO}_2) & \text{K}_1' &= k_1' (\text{HNO}_2) \\ \text{K}_2 &= k_2 (\text{HNO}_2) (\text{H}^+), & \text{K}_2' &= k_2' (\text{HNO}_2)^2 (\text{H}^+), \\ \text{K}_3 &= k_3 (\text{HNO}_2)^2, & \text{K}_3' &= k_3' (\text{HNO}_2)^2, \\ \text{K}_4 &= k_4, & \text{K}_4' &= k_4'. \end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Anfangskonzentrationen von SO₃⁻⁻ bzw. von HNO₂ mit a bzw. c (Mol/l) — die H⁺-Konzentration sei konstant gehalten —, so ist zum Zeitpunkt t

$$(\text{SO}_3^{--}) = a - \frac{y}{2} - 2z,$$

$$(\text{HNO}_2) = c - y - 2z.$$

Für das dem Zeitpunkt t zugeordnete Verhältnis der infinitesimalen Konzentrationszunahmen¹⁹ der beiden Gase ergibt sich

$$\frac{dy}{dz} = 2 \left\{ \frac{[(\text{K}_1 + \text{K}_2) y + \text{K}_3] \sigma + [(\text{K}_1' + \text{K}_2') y + \text{K}_3']}{[\text{K}_4 \sigma + \text{K}_4'] y^2} - 1 \right\}.$$

Sind y_∞ und z_∞ die nach Aufbrauch der (unterschüssigen) Schwefligsäure erhaltenen Beträge (Mol/l) an NO und N₂O, so führt Integration dieser Differentialgleichung zu

$$y_\infty = f(z_\infty)$$

und weiterhin in Zusammenhalt mit

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

³⁵ S. Anm. 19.

³⁶ S. Anm. 26 a.

³⁷ Die Einführung der Stationaritätsbedingung für (SO₃⁻) bedingt möglicherweise in Hinblick auf die große Reaktionsgeschwindigkeit und das dem Reaktionsfortschritt proportionale Anwachsen der K₄, K₄'-Terms eine gewisse Vorsicht.

prinzipiell zur Berechnung der schließlichen Ausbeuten α_∞ und β_∞ an NO bzw. N_2O :

$$\alpha_\infty = \frac{y_\infty}{2a}, \quad \beta_\infty = \frac{2z_\infty}{a}.$$

Es ist indessen naheliegend, daß sich diese Berechnung im Hinblick auf die Unmöglichkeit der zeitlichen Reaktionsverfolgung und in Anbetracht des Eingriffes von acht unbekanntem Geschwindigkeitskoeffizienten selbst an Hand eines erheblich weiten Versuchsmaterials nicht durchführen läßt. So konnte denn der Zusammenhalt zwischen Theorie und Experiment bloß in qualitativer Richtung erfolgen, doch unbeschadet dieser Einschränkung wohl mit nicht unbefriedigendem Ergebnisse.

Es will mir scheinen, daß der hier entwickelte Mechanismus und die hieraus entstammende Kinetik, allenfalls gekürzt, nötigenfalls erweitert, ganz allgemein die Kinetik der Salpetrigsäure als Oxydans und mithin auch indirekt die der Salpetersäure im Rahmen jener Reaktionsgruppe wiedergibt, die mit Hilfe dieser Säuren Oxydation von X^{m+} bzw. X^{n-} zu $X^{m'+}$, ($m' > m$), bzw. zu $X^{n'-}$, ($n' < n$), zum Gegenstande hat.

Zusammenfassung.

Es wird die Annahme zur Diskussion gestellt, daß salpetrige Säure auch im Sinne von



zu reagieren vermag. Ein allgemeines Reaktionsschema für die Wirkungsweise von salpetriger Säure als Oxydans wird entwickelt. Einige Oxydationsreaktionen der salpetrigen Säure werden in diesem Sinne diskutiert. Im besonderen wird versucht, diesem Reaktionsschema den Mechanismus der dem Bleikammerverfahren zugrunde liegenden Oxydation von schwefliger Säure durch salpetrige Säure an Hand seinerzeitiger experimenteller Befunde einzuordnen. Der viel diskutierte Oxydationsvorgang bei Bildung von Schwefelsäure im Bleikammerverfahren innerhalb der flüssigen Phase scheint in seinen wesentlichen Hauptzügen aufgeklärt zu sein.

Ich schließe diese Mitteilung mit wiederholtem Dank an Dr. *Josef Proisl*, dessen mit unermüdlicher Sorgfalt und großer Geschicklichkeit ausgeführte schwierige Experimentalarbeit nun erst einen Einblick in den Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren ermöglicht hat. Ein böses Geschick hat diesen trefflichen Mann frühzeitig hinweggerafft.