

Über „persalpetrige Säure“.

Von

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

(Eingelangt am 8. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die Geschichte der persalpetrigen Säure hebt mit Untersuchungen von *Baeyer* und *Villiger*¹ an, die bei der Umsetzung von Äthylhydroperoxyd mit salpetriger Säure einen ihnen unerwarteten Verlauf wahrnahmen. Seither hat eine Reihe von Forschern² der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure³ ihre Aufmerksamkeit geschenkt, eine erhebliche Zahl von Zwischenverbindungen⁴ wurde diskutiert, bis es schließlich gelungen zu sein schien, unter Deutung der auffälligen Beobachtungen, die den genannten Vorgang begleiten, einen Zwischenstoff der Zusammensetzung $\text{HNO}_2 \cdot \text{O}$ sicherzustellen;⁵ diese Verbindung, isomer zu Salpetersäure, kurzer, aber immerhin meßbarer Existenzdauer, sollte sich bei Einwirkung von H_2O_2 auf HNO_2 zwischenzeitlich bilden:

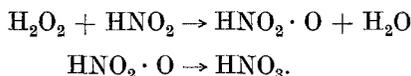
¹ *A. Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 755 (1901).

² *F. Raschig*, Z. angew. Chem. **17**, 1399 (1904); Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4585 (1907). — *J. Schmidlin* und *P. Massini*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1162, 1170 (1910). — *I. Trifonow*, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 123 (1922). — *F. Pollak*, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 143 (1925). — *E. A. Schilow*, *A. A. Rybakow* und *M. A. Pal*, Chem. Zbl. **1931 II**, 377. — *A. W. Paulinowa*, Chem. Zbl. **1931 I**, 1793. — *J. B. Ficklen* und *W. A. Cook*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 141 (1933).

³ Nur diese Reaktion ist es, die als angebliche Quelle für Bildung von persalpetriger Säure Gegenstand vorliegender Notiz ist.

⁴ HNO_4 [Per- oder Übersalpetersäure; $\text{HNO}_3 \cdot \text{O}$ (*J. D'Ans*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17**, 850 (1911); *J. D'Ans* und *W. Friederich*, Z. anorg. allg. Chem. **73**, 325 (1912)]; $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{OH}$ (H_2O_2 -Ester der salpetrigen Säure, Nitrosopersäure); $\text{N}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Distickstoffhexoxyd, Dipersäure); $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{NO}_2$ [Dinitryl-Peroxyd; *F. Fichter* und *E. Brunner*, Helv. chim. Acta **12**, 305 (1929)]; $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

⁵ *K. Gleu* und *R. Hubold*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 305 (1935). — Siehe auch *K. Gleu* und *E. Roell*, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 233 (1929). — *K. Gleu*, Angew. Chem. **46**, 394 (1933).



Es war, soweit ich sehe, insbesondere die so diskutierte Reaktionsweise, dank derer die „Chemie der persalpetrigen Säure“ in der Literatur Aufnahme gefunden hat.

Wenn ich im folgenden gegen diese Formulierung des Reaktionsverlaufes zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure Einwände ausspreche, so geschieht dies aus mehrfachen Gründen. Vor allem ist es auf Grund unserer nunmehr wohlbelegten Kenntnis oxydativer H_2O_2 -Reaktionen in hohem Grade unwahrscheinlich, daß H_2O_2 unter Freisetzung und Anlagerung eines Sauerstoffatoms reagieren bzw. oxydieren sollte; Wasserstoffsperoxyd oxydiert vielmehr in wäßriger Lösung wohl kaum je anders als auf dem Wege von Elektronenaufnahme seitens seiner Bruchstücke, der Hydroxylradikale.⁶ Einen ähnlichen Einwand glaube ich hinsichtlich der Reaktionsweise von salpetriger Säure erheben zu können, deren von mir kürzlich dargelegter Mechanismus⁷ in oxydierender Richtung einen deutlichen Hinweis zu geben scheint über ihren vermutlichen Mechanismus in reduzierender Richtung.

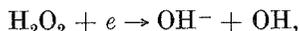
Wesentlich ist ferner, daß die Untersuchung,⁵ die für die bei obiger Reaktion auftretende Zwischenverbindung die Formel $\text{HNO}_2 \cdot \text{O}$ vermeinte festgestellt zu haben, diese Feststellung, soweit ich sehe, zu Unrecht enthält. Denn während die Formel $\text{HNO}_2 \cdot \text{O}$ für das Verhältnis *g*-Atome Stickstoff (*g*-Mole Nitrit) zu *g*-Atomen „aktiven“ Sauerstoffs die Stöchiometrie 1:1 verlangt, führt, soweit ich die experimentellen Ergebnisse zu verfolgen vermag, die genannte Arbeit zu dieser Stöchiometrie für das Verhältnis *g*-Atome Stickstoff zu *g*-Äquivalenten „aktiven“ Sauerstoffs, so daß die Zwischenverbindung nicht $\text{HNO}_2 \cdot \text{O}$ wäre, sondern — in der Ausdrucksweise der Verfasser — $(\text{HNO}_2)_2 \cdot \text{O}$, oder aber — vorurteilsfreier — eine Verbindung, die auf 2 Atome N 1 Atom reduzierbares O enthält.

Auf diesen solcherart korrigierten Befund würde ich allerdings im Hinblick auf die spärlichen Angaben, die ihn stützen, kein allzu großes Gewicht legen, wenn dieser nicht in Einklang stünde mit einem Reaktionsmechanismus, dem wohl erhebliche Wahrscheinlichkeit zukommen dürfte, nicht nur vom Standpunkt des Oxydationsmechanismus, wie dieser dem Wasserstoffsperoxyd zu eigen ist, sondern auch von dem des Reduktionsmechanismus, wie dieser für salpetrige Säure offenbar in Betracht zu ziehen ist.

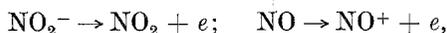
⁶ F. Haber und R. Willstätter, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — F. Haber und J. Weiß, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **147**, 332 (1934).

⁷ E. Abel, Zur Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans. Ein Beitrag zur Theorie des Bleikammerverfahrens. Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

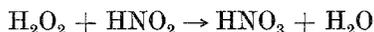
Ist der erstere Mechanismus, wie bereits bemerkt,



so ist der letztere wohl ein doppelter:

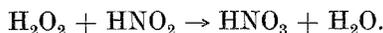
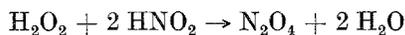
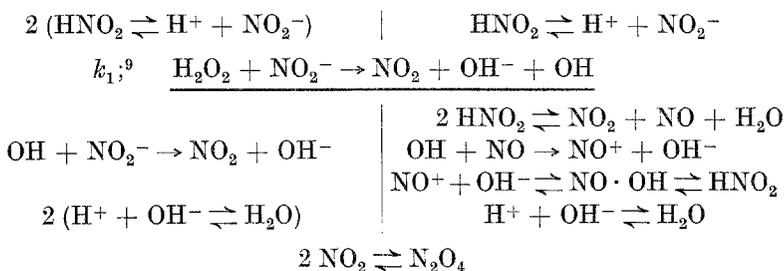


wobei NO_2^- und NO vorgeschalteten Gleichgewichten entstammen. Dies führt für den Ablauf der Bruttoreaktion

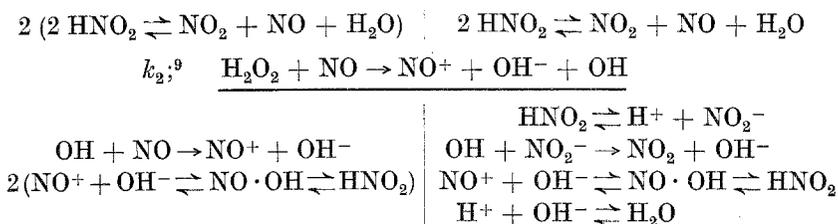


zu einem Doppelwege [(1) und (2)], deren jeder selbst wieder gespalten sein mag:⁸

(1)



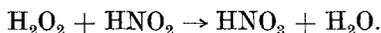
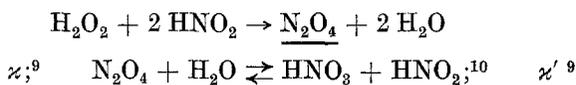
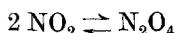
(2)



⁸ Die Reaktionslinien, die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich werden können, sind unterstrichen.

⁹ Die k und \varkappa bezeichnen die Geschwindigkeitskoeffizienten, gequert umfassen sie die Gleichgewichtskonstanten, die die Konzentrationen (eckig geklammert) der angeschriebenen Molarten in die der analytischen (rund geklammert) überführen; es ist $[\text{H}_2\text{O}_2] \doteq (\text{H}_2\text{O}_2)$; $[\text{HNO}_2] \doteq (\text{HNO}_2)$; $[\text{H}^+] \doteq [\text{NO}_3^-] \doteq (\text{HNO}_3)$.

¹⁰ An dieser Stelle in Bruttoform angeschrieben; siehe weiter unten.

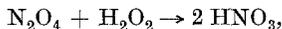
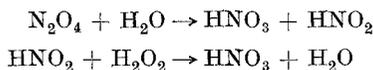


Jeder der beiden Wege führt schließlich zu dem gleichen Zwischenprodukt, dem *Stickstofftetroxyd*, N_2O_4 ,¹¹ erst dessen Hydrolyse (zu HNO_3 und HNO_2) bedingt die Stöchiometrie der Bruttoreaktion. In Übereinstimmung mit oben genanntem Befund gibt Reduktionstitation dieser Verbindung pro 2 Atome Stickstoff 1 Atom reduzierbaren Sauerstoff.¹² Auch scheint es durchaus plausibel, daß die zu N_2O_4 führende Reaktionsfolge schneller verläuft als die von N_2O_4 ausgehende, so daß sich diese Zwischenverbindung unter geeigneten Bedingungen staut und ihr eine nachweisliche, wenn auch kurze Existenz zukommt, da ja die Gegenreaktion alsbald merklich in Erscheinung treten wird; man beachte, daß, wie unsere seinerzeitigen Untersuchungen¹³ über den Zerfall von salpetriger Säure gezeigt haben, der Hydrolysegeschwindigkeit von N_2O_4 dessen Bildungsgeschwindigkeit — prop. $[\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$ ¹⁴ — entgegenwirkt.

Die Frage, ob alle Reaktionen¹⁵ der „persalpnetrigen Säure“ in der Tat dem Stickstofftetroxyd unter den jeweiligen Versuchsbedingungen

¹¹ Nächst zu dieser Auffassung kamen wohl *E. A. Schilow, A. A. Rybakow* und *M. A. Pal*, l. c.

¹² *K. Glevu* und *R. Hubold* (l. c.) fanden Konstanz des stöchiometrischen Verhältnisses trotz parallel gehenden Verbrauches an H_2O_2 , — vom Standpunkte der Persalpnetrigsäure-Bildung; dies aber hätte die Konstanz beinträchtigen müssen. Vom Standpunkte der N_2O_4 -Bildung hingegen läge Umsetzung gemäß der (Brutto-) Reaktionsfolge vor:



so daß Verbrauch an Wasserstoffsperoxyd nicht auch Verbrauch an salpetriger Säure zur Folge hat.

¹³ *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad, E. Römer*), *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

¹⁴ Siehe weiter unten.

¹⁵ Die Literatur gibt als einen der wesentlichen Nachweise für das Vorliegen von persalpnetriger Säure Bromentbindung aus Bromion an, eine Reaktion, die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen den Einzelkomponenten nicht zukommt. Man bedenke, wie mannigfaltig die Konkurrenz zwischen Geschwindigkeiten längs sich verflechtender Reaktionsfäden eine solche

zugeschrieben werden können, dürfte nicht leicht zu entscheiden sein, doch scheinen mir kaum Widersprüche vorzuliegen.¹⁶

Die *Kinetik der Gesamtreaktion*¹⁷ der Oxydation von salpetriger Säure durch Wasserstoffsperoxyd zu Salpetersäure würde sich aus dem hier dargelegten Mechanismus wie folgt ergeben. Bemerkt sei, daß die Bildung von N_2O_4 aus Salpeter- und salpetriger Säure wohl nicht in trimolarer, sondern in bimolarer Reaktion vor sich gehen dürfte,¹⁸ durch Umsetzung zwischen NO^+ und NO_3^- , wobei $[NO^+] = \text{prop.}^* \frac{[HNO_2]}{[OH^-]} = \text{prop.} [HNO_2][H^+]$. Somit lauten die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} - \frac{d(H_2O_2)}{dt} &= \\ &= [H_2O_2] \left\{ k_1 [NO_2^-] + k_2 [NO] \right\} = [H_2O_2] [HNO_2] \left\{ \bar{k}_1 \frac{1}{[H^+]} + \bar{k}_2 \frac{[HNO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}} \right\} \\ \frac{d(HNO_3)}{dt} &= \\ &= \kappa [N_2O_4] - \kappa' [NO^+] [NO_3^-] = \kappa [N_2O_4] - \bar{\kappa}' [HNO_2] [H^+] [NO_3^-].^{19} \end{aligned}$$

Sind a und b die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von H_2O_2 und HNO_2 , x bzw. y die dem Zeitpunkt t zugeordnete Abnahme von (H_2O_2) bzw. Zunahme von (HNO_3) , so ist (siehe Anm. 9)

$$\begin{aligned} [H_2O_2] &= a - x, & [H^+] &= [NO_3^-] = y, \\ [HNO_2] &= b - 2x + y, & [N_2O_4] &= x - y. \end{aligned}$$

Oxydationsreaktion bald aufzudecken, bald zu verdecken vermag; auch übersehe man nicht, daß sich über dieses gewiß komplizierte Reaktionenspiel noch der gleichfalls recht komplizierte Vorgang des Salpetrigsäurezerfalles superponiert.

¹⁶ Die Angabe von *I. Trifonow* (l. c.), daß großer Überschuß von salpetriger Säure über Wasserstoffsperoxyd „auf gebildete Persäure sofort reduzierend wirkt“, ist allerdings auffällig, da Vorlage von HNO_2 die Hydrolyse von N_2O_4 verzögert, doch beachte man das ad Anm. 15 Gesagte. — Der Befund *F. Pollaks* (l. c.), daß Bromausscheidung aus nachträglich zugesetztem Bromid von der Reihenfolge abhängt, in der die beiden Komponenten H_2O_2 und HNO_2 gemischt werden, zeigt deutlich, wie sehr Konzentration und Lebensdauer des Zwischenstoffes — und so auch zwischenzeitlich gebildeten Tetroxyds — durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt sind, unter denen sich dessen Bildung vollzieht.

¹⁷ Der von *E. A. Schilow*, *A. A. Rybakow* und *M. A. Pal* (l. c.) formulierten kinetischen Beziehung kommt wohl nur empirischer Charakter zu.

¹⁸ Unsere seinerzeitige Diskussion zur „Kinetik der salpetrigen Säure“ (l. c.) ist in dieser Hinsicht zu ergänzen.

¹⁹ Die Angaben von *K. Gleu* und *R. Hubold* (l. c.) scheinen für den Geschwindigkeitskoeffizienten κ die Größenordnung 10^0 bis 10^{-1} zu ergeben (Zimmertemperatur); $\bar{\kappa}' = 1,6$ bis $0,8$ (siehe Anm. 13), je nach der ionalen Konzentration $[(\text{Mol/l})^{-2}; \text{Min}^{-1}; 25^\circ \text{C}]$.

Aus der Gleichsetzung $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt}$ folgt die Kinetik für den Fall, daß mit hinreichender Annäherung für $[N_2O_4]$ ein quasi-stationäres Niveau vorausgesetzt werden kann.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure werden diskutiert. Die Zwischenverbindung, die bei dieser Reaktion in Erscheinung tritt, wäre nach dem angegebenen Mechanismus Stickstofftetroxyd. Argumente, die gegen die Identifizierung dieser Zwischenverbindung mit „persalpetriger Säure“ sprechen, werden erörtert.