

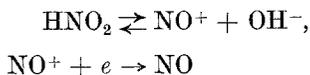
Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat.

Von

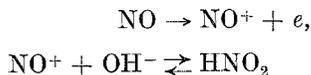
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 12. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Kürzlich¹ habe ich darauf hingewiesen, daß einer der oxydierenden Wege im Zuge des Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Oxydans* die Reaktionsfolge



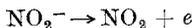
sein dürfte, eine Auffassung, die insbesondere durch experimentelle Befunde an Hand der Bleikammerreaktion gestützt werden konnte. Im Verfolg dieser Auffassung dürfte für den Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Reduktans*, auf dem Wege ihrer Oxydation zu Salpetersäure, insbesondere^{2a} der inverse Vorgang



in Betracht zu ziehen sein. Welcher Art der Elektronakzeptor ist, hängt selbstverständlich von der Natur des betreffenden Oxydationsmittels ab. Ist letzteres Sauerstoff, so scheint die Erfahrung, daß es in wäßrigem

¹ Mh. Chem. 80, 379 (1949).

^{2a} Der zweite Weg (s. Anm. 1)

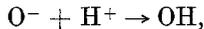
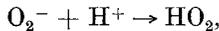


[s. auch E. Abel, Über „persalpetrige Säure“, Mh. Chem. 80, 449 (1949)] dürfte gegenüber dem über NO führenden im allgemeinen wesentlich zurücktreten; dies kann wohl aus der Erfahrung geschlossen werden, daß Nitrit im allgemeinen und auch im vorliegenden Falle (s. w. u.) der Ansäuerung bedarf, um im genannten Sinne wirksam zu sein.

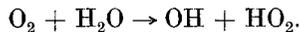
System vornehmlich alkalische^{2b} — oder schwach saure³ — Lösungen⁴ sind, die Oxydation durch Sauerstoff (Luft) begünstigen, dafür zu sprechen, daß in Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) solcher Akzeptor von einer — unspezifischen — Reaktion zwischen O₂ und O²⁻-Ion geliefert wird⁵:



mit den anschließenden Folgereaktionen



so daß es gewissermaßen das „Hydrolyseprodukt“ des Sauerstoffs ist, das zum unmittelbaren Oxydans wird:



Die Kinetik der Oxydation von Nitrit zu Nitrat ist vor einem Vierteljahrhundert von *W. Reinders* und *S. I. Vles*⁶ sehr eingehend untersucht worden. Die Verfasser fanden, daß die Oxydation von Nitrit an die Gegenwart von salpetriger Säure⁷ geknüpft ist, und daß die Oxydationsgeschwindigkeit dem Quadrate der Konzentration der letzteren proportional und nahezu unabhängig vom Sauerstoffdruck ist. Demgemäß sehen die Verfasser den Mechanismus dieser Kinetik in der Reaktionsfolge⁸

^{2b} S. z. B. *W. Feitknecht*, Allgemeine Gesichtspunkte über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. *Helv. chim. Acta* **24**, 670 (1941).

³ S. z. B. *A. P. Belopol'skii* und *V. V. Urusov*, *Zhur. Priklad Khim.* **21**, 903 (1948); die Ergebnisse von *J. R. Pound* [*J. physic. Chem.* **43**, 955 (1939)] sind wenig durchsichtig.

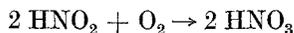
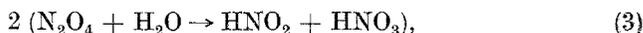
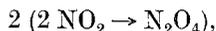
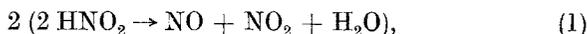
⁴ Also entgegen den durch das O₂-O²⁻-Potential gegebenen energetischen Beziehungen.

⁵ Daß in Reaktion zwischen Reduktans und O₂ primär O₂⁻-Ion gebildet wird, ist mehrfach diskutiert worden; s. z. B. *J. Weiß*, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 668 (1935); *M. H. Gorin*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **40** Art. 2, 123 (1940).

⁶ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **44**, 1 (1925). — Im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit der Studien, die *Reinders* und seine Schule der Kinetik oxydabler Systeme durch Sauerstoff gewidmet haben [*W. Reinders* und *S. I. Vles*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **44**, 29, 249 (1925); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, *ibid.* **53**, 209, 231, 239 (1934)], sei bemerkt, daß ein weiterer Weg der Oxydation durch O₂ bzw. durch OH-Radikale in Anlagerung der letzteren bestehen könnte, etwa analog der Anlagerung Wasserstoff-superoxyd entstammender OH-Radikale unter Öffnung von Kohlenstoff-doppelbindungen. Die Anlagerung zweier OH-Radikale unter gleichzeitiger H₂O-Abspaltung würde z. B. von SO₃²⁻ zu SO₄²⁻ führen. Eine solche Möglichkeit stände offenbar in keinerlei Gegensatz etwa zu den wohlbekannteren Einblicken und Befunden *F. Habers* [*Naturwiss.* **19**, 450 (1931); *J. Franck* und *F. Haber*, *S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl.* **1931**, 250].

⁷ Vgl. Anm. ^{2a}. S. auch *S. S. Perel'man*, *E. N. Strakhova* und *R. Kh. Telesova*, *J. chem. Ind. (USSR.)* **15**, Nr. 12, 28 (1938).

⁸ In einer vom Original etwas abweichenden, in den wesentlichen Punkten übereinstimmenden Fassung.



mit (1) als geschwindigkeitbestimmendem Schritt:

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = 2 \left(-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right) = k [\text{HNO}_2]^2,$$

$$k = 7,0^9 [(\text{Mol/L})^{-1} \text{min}^{-1}; 25^\circ \text{C}].$$

Im Sinne des oben entwickelten Mechanismus ist Reaktionsschritt (2) zu modifizieren und durch electron transfer zwischen NO und OH-Radikal zu ersetzen:



der oxydierende Schritt bei Oxydation von Nitrit (Salpetrigsäure) zu Nitrat (Salpetersäure) wäre demnach Oxydation von Stickoxyd zu salpetriger Säure.

Eine Reihe von Fragen bleibt allerdings offen, so hinsichtlich einer etwaigen Reaktion von OH etwa auch mit NO_2 , über NO_2^+ , dessen Existenz insbesondere von *C. K. Ingold* und seiner Schule¹⁰ sowie von amerikanischen Forschern¹¹ nachgewiesen wurde, insbesondere aber hinsichtlich des Schicksals des zweiten primären Reaktionsproduktes beim Umsatz zwischen O_2 und O_2^- , des HO_2 -Radikals. Soweit dieses Radikal gleichfalls als Elektronakzeptor wirkt¹², läge, intermediär, Bildung von H_2O_2 vor, wenn auch vielleicht in kaum nachweisbarer Konzentration¹³.

⁹ In Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen wurde $k = 10,2$ gefunden.

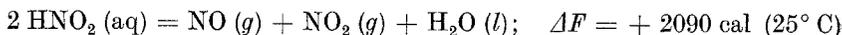
¹⁰ *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *R. I. Reed*, *Nature* (London) **158**, 448 (1946); *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *E. R. A. Peeling*, *ibid.* **158**, 480 (1946); *D. G. Goddard, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, *ibid.* **158**, 480 (1946); *C. K. Ingold, D. G. Millen* und *H. G. Poole*, *ibid.* **158**, 480 (1946); *E. S. Halberstadt, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, *ibid.* **158**, 514 (1946). S. ferner *G. A. Benford* und *C. K. Ingold*, *J. chem. Soc. London* **1938**, 929; *G. M. Bennett, J. C. D. Brand* und *Gwyn Williams*, *ibid.* **1946**, 869; *G. M. Bennett, J. C. D. Brand, D. M. James, F. G. Saunders* und *Gwyn Williams*, *ibid.* **1947**, 479, 1185.

¹¹ *F. H. Westheimer* und *M. S. Kharasch*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1871 (1946).

¹² Also oxydierend im Sinne von $\text{HO}_2 + e \rightarrow \text{HO}_2^-$, und nicht (auch) reduzierend im Sinne von $\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2 + e$ betätigt, auch nicht unter Sauerstoffentwicklung sekundär OH liefernd.

¹³ In anderen Fällen scheint Oxydation durch Sauerstoff von nachweislicher Bildung von H_2O_2 begleitet zu sein. Die nicht nur oxydierende, sondern auch reduzierende Funktion von H_2O_2 , bzw. von HO_2 (s. Anm. 12) kann

In Reaktionslinie (1) liegt, wie aus unseren seinerzeitigen Untersuchungen¹⁴ zur Kinetik der salpetrigen Säure hervorgeht, ein Gleichgewichtssystem vor, solange die Rechtskomponenten nicht Gelegenheit haben, ihrerseits, und zwar mit hinreichender Geschwindigkeit, weiter zu reagieren. Aus der freien Energie von

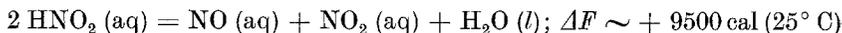


folgt für dieses Gleichgewicht

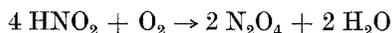
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}}{[\text{HNO}_2]^2} = 2,9 \cdot 10^{-2}; \quad K_{[\text{NO}], p_{\text{NO}_2}} = 5,7 \cdot 10^{-5};$$

$$K_c = \frac{k}{k'_c} = \frac{[\text{NO}] [\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]^2} \sim 10^{-7} (25^\circ \text{C}),$$

wenn mit k und k'_c die gegenläufigen Geschwindigkeitskoeffizienten des Umsatzes

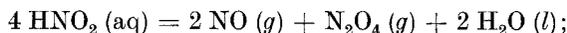


bezeichnet werden und die Löslichkeit von $\text{NO}_2 (g)$ von der Größenordnung der von $\text{NO} (g)$ ($= 1,93 \cdot 10^{-3}$; Mol/L; 25°C) angenommen wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation von HNO_2 durch Sauerstoff mißt nach *Reinders* und *Vles* die Geschwindigkeit dieser links \rightarrow rechts-Reaktion, was sohin bedeutet, daß die Oxydation schnell genug vor sich geht, um die Gegenreaktion, mit $k'_c = \frac{k}{K_c} \sim \frac{10^{+1}}{10^{-7}} \sim 10^8$, praktisch vollkommen zu unterdrücken. An diesem Sachverhalt hat offenbar nicht nur die dauernde Wegfangung von Stickoxyd, bruttogemäß durch O_2 , ihren Anteil, sondern im Wege der Hydrolyse auch die dauernde und schnelle Wegfangung von Stickstofftetroxyd [Reaktionslinie (3)], das, sobald NO seine stationäre Konzentration erreicht hat, bruttogemäß nach



dauernd gebildet wird.

Die Geschwindigkeit dieses hydrolytischen Verbrauches von N_2O_4 läßt sich nun genauer angeben, als dies seinerzeit¹⁵ möglich war, da das Gleichgewicht der Reaktion



$$\Delta F = + 2980 \text{ cal}; (25^\circ \text{C})$$

ihrerseits zu einer Herabminderung der Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Alkalikonzentration führen, wofür gewisse Anzeichen vorzuliegen scheinen.

¹⁴ *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad, E. Römer*), *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

nun exakt berechenbar ist:

$$\Gamma_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{[\text{HNO}_2]^4} = 6,5 \cdot 10^{-3}; \quad \Gamma_{[\text{NO}], p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 2,4 \cdot 10^{-8};$$

$$\Gamma_c^{16} = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{HNO}_2]^4} \sim 10^{-11}; \quad (25^\circ \text{C});$$

hieraus folgt¹⁵

$$-\frac{d(\text{N}_2\text{O}_4)}{dt} = \kappa_p p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \kappa_c [\text{N}_2\text{O}_4] = \kappa_p \Gamma_p \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2} = \kappa_c \Gamma_c \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} =$$

$$= \frac{46}{3} \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2} = 5,7 \cdot 10^{-5} \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2},$$

und daher

$$\kappa_p = \frac{46}{3 \cdot \Gamma_p} = 2,4 \cdot 10^3; \quad \kappa_c \sim 10^6.$$

Trotz dieses großen Betrages von κ_c ist im Falle der viel diskutierten Zersetzung von HNO_2 zu NO und HNO_3 für alle experimentell in Betracht kommenden Konzentrationen an salpetriger Säure die durch die Hydrolyse der Rechtskomponente N_2O_4 bedingte Verschiebung aus der Gleichgewichtslage, in welcher sich die drei Komponenten von (1) zunächst befinden, so geringfügig, daß hier diese Folgereaktion praktisch *im* Gleichgewicht verläuft. Demgegenüber ist im Falle der Oxydation von HNO_2 durch Sauerstoff diese Verschiebung aus der Gleichgewichtslage eine so weitgehende, daß (1) zu praktisch einseitiger Reaktion wird.

Zusammenfassung.

Es wird der oxydierende Schritt bei der Oxydation von Nitrit (salpetriger Säure) zu Nitrat (Salpetersäure) durch Sauerstoff in electron transfer zwischen Stickoxyd und OH-Radikal gesehen; ersteres entstammt der bekannten Zerfallsreaktion von HNO_2 , die Herkunft des letzteren wird einem primären Umsatz zwischen molekularem Sauerstoff und O^2 -Ion zugeschrieben. Einige weitere Bemerkungen zum Mechanismus der genannten Oxydation werden angeschlossen.

¹⁵ E. Abel und H. Schmid, Z. physik. Chem., Abt. A **134**, 279 (1928), insb. S. 298.

¹⁶ Unter der gleichen Voraussetzung über die größenordnungsmäßige Löslichkeit von $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ wie hinsichtlich $\text{NO}_2(g)$.

¹⁷ L. c. S. 297; unter Hinweglassung des Einflusses der ionalen Konzentration.