

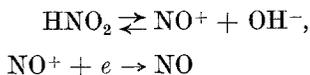
## Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat.

Von

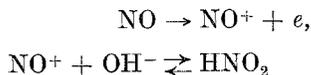
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

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

Kürzlich<sup>1</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß einer der oxydierenden Wege im Zuge des Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Oxydans* die Reaktionsfolge



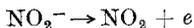
sein dürfte, eine Auffassung, die insbesondere durch experimentelle Befunde an Hand der Bleikammerreaktion gestützt werden konnte. Im Verfolg dieser Auffassung dürfte für den Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Reduktans*, auf dem Wege ihrer Oxydation zu Salpetersäure, insbesondere<sup>2a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

<sup>1</sup> Mh. Chem. 80, 379 (1949).

<sup>2a</sup> Der zweite Weg (s. Anm. 1)

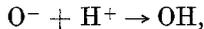
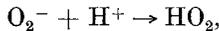


[s. auch E. Abel, Über „persalpetrige Säure“, Mh. Chem. 80, 449 (1949)] dürfte gegenüber dem über NO führenden im allgemeinen wesentlich zurücktreten; dies kann wohl aus der Erfahrung geschlossen werden, daß Nitrit im allgemeinen und auch im vorliegenden Falle (s. w. u.) der Ansäuerung bedarf, um im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

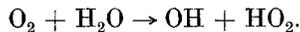
System vornehmlich alkalische<sup>2b</sup> — oder schwach saure<sup>3</sup> — Lösungen<sup>4</sup> sind, die Oxydation durch Sauerstoff (Luft) begünstigen, dafür zu sprechen, daß in Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) solcher Akzeptor von einer — unspezifischen — Reaktion zwischen  $O_2$  und  $O_2^{\cdot-}$ -Ion geliefert wird<sup>5</sup>:



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*<sup>6</sup> sehr eingehend untersucht worden. Die Verfasser fanden, daß die Oxydation von Nitrit an die Gegenwart von salpetriger Säure<sup>7</sup> 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 Reaktionsfolge<sup>8</sup>

<sup>2b</sup> S. z. B. *W. Feitknecht*, Allgemeine Gesichtspunkte über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. *Helv. chim. Acta* **24**, 670 (1941).

<sup>3</sup> 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.

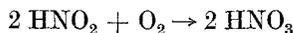
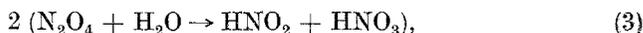
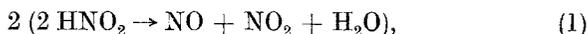
<sup>4</sup> Also entgegen den durch das  $O_2$ - $O_2^{\cdot-}$ -Potential gegebenen energetischen Beziehungen.

<sup>5</sup> Daß in Reaktion zwischen Reduktans und  $O_2$  primär  $O_2^{\cdot-}$ -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).

<sup>6</sup> *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  $O_2$  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  $H_2O$ -Abspaltung würde z. B. von  $SO_3^{\cdot-}$  zu  $SO_4^{\cdot-}$  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].

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

<sup>8</sup> 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  $\text{NO}_2$ , über  $\text{NO}_2^+$ , dessen Existenz insbesondere von *C. K. Ingold* und seiner Schule<sup>10</sup> sowie von amerikanischen Forschern<sup>11</sup> nachgewiesen wurde, insbesondere aber hinsichtlich des Schicksals des zweiten primären Reaktionsproduktes beim Umsatz zwischen  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_2^-$ , des  $\text{HO}_2$ -Radikals. Soweit dieses Radikal gleichfalls als Elektronakzeptor wirkt<sup>12</sup>, läge, intermediär, Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor, wenn auch vielleicht in kaum nachweisbarer Konzentration<sup>13</sup>.

<sup>9</sup> In Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen wurde  $k = 10,2$  gefunden.

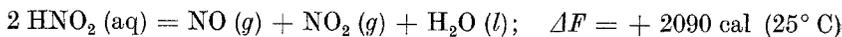
<sup>10</sup> *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *R. I. Reed*, *Nature* (London) **158**, 448 (1946); *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *E. R. A. Peeling*, *ibid.* **158**, 480 (1946); *D. G. Goddard, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, *ibid.* **158**, 480 (1946); *C. K. Ingold, 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.

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

<sup>12</sup> 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.

<sup>13</sup> In anderen Fällen scheint Oxydation durch Sauerstoff von nachweislicher Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  begleitet zu sein. Die nicht nur oxydierende, sondern auch reduzierende Funktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bzw. von  $\text{HO}_2$  (s. Anm. 12) kann

In Reaktionslinie (1) liegt, wie aus unseren seinerzeitigen Untersuchungen<sup>14</sup> 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

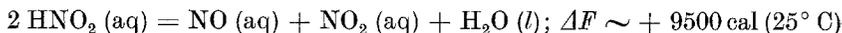


folgt für dieses Gleichgewicht

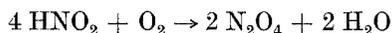
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}}{[\text{HNO}_2]^2} = 2,9 \cdot 10^{-2}; \quad K_{[\text{NO}], p_{\text{NO}_2}} = 5,7 \cdot 10^{-5};$$

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

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

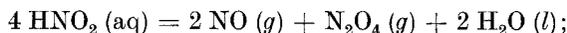


bezeichnet werden und die Löslichkeit von  $\text{NO}_2 (g)$  von der Größenordnung der von  $\text{NO} (g)$  ( $= 1,93 \cdot 10^{-3}$ ; Mol/L;  $25^\circ \text{C}$ ) angenommen wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation von  $\text{HNO}_2$  durch Sauerstoff mißt nach *Reinders* und *Vles* die Geschwindigkeit 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  $\text{O}_2$ , ihren Anteil, sondern im Wege der Hydrolyse auch die dauernde und schnelle Wegfangung von Stickstofftetroxyd [Reaktionslinie (3)], das, sobald  $\text{NO}$  seine stationäre Konzentration erreicht hat, bruttogemäß nach



dauernd gebildet wird.

Die Geschwindigkeit dieses hydrolytischen Verbrauches von  $\text{N}_2\text{O}_4$  läßt sich nun genauer angeben, als dies seinerzeit<sup>15</sup> 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.

<sup>14</sup> *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 folgt<sup>15</sup>

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

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

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  $\kappa_c$  ist im Falle der viel diskutierten Zersetzung von  $\text{HNO}_2$  zu  $\text{NO}$  und  $\text{HNO}_3$  für alle experimentell in Betracht kommenden Konzentrationen an salpetriger Säure die durch die Hydrolyse der Rechtskomponente  $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $\text{HNO}_2$  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  $\text{HNO}_2$ , die Herkunft des letzteren wird einem primären Umsatz zwischen molekularem Sauerstoff und  $\text{O}^2$ -Ion zugeschrieben. Einige weitere Bemerkungen zum Mechanismus der genannten Oxydation werden angeschlossen.

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

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

<sup>17</sup> L. c. S. 297; unter Hinweglassung des Einflusses der ionalen Konzentration.