

Über den mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation nitroser Gase in wäßrigem System durch Sauerstoff.

Von

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

(Eingelangt am 25. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Es ist eine gewissen technischen Problemen nahestehende Frage, der im folgenden einige Überlegungen gelten, angeregt insbesondere durch eine von technischer Seite unternommene Untersuchung über „die Kinetik der Stickstofftetroxyd-Oxydation zu Salpetersäure“¹. Fußend auf Untersuchungen aus dem Gebiete der Kinetik der Salpetrigsäure², die ich im Verein mit ausgezeichneten Mitarbeitern vor Jahrzehnten durchgeführt habe, soll versucht werden, Mechanismus und Kinetik von in Oxydation begriffenen nitrosen Gasen zu entwickeln, die in wäßrigem, abgeschlossenem System³ vorliegen. Zwei-, drei- und vierwertiger Stickstoff fällt der Überführung zu fünfwertigem Stickstoff anheim, mithin vom analytischen Standpunkt, je nach den vorhandenen molaren Verhältnissen, entweder ein System mit den Bestandteilen Stickoxyd und Salpetrigsäure oder ein solches mit den Bestandteilen Salpetrigsäure und Stickstoffdioxyd (Tetroxyd), während vom Standpunkt der tatsächlichen Systemzusammensetzung eine Vielheit von Molgattungen — soweit sie Stickstoff enthalten, NO, (N₂O₃), HNO₂,

¹ H. H. Franck und W. Schirmer, Z. Elektrochem. 54, 254 (1950). — Diese Arbeit scheint mir in mancherlei Punkten der Kritik zu bedürfen, in erster Linie wohl in Hinblick auf die Art, in der der Einfluß von Gegenreaktionen formuliert wird.

² Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß die im folgenden angesetzten Reaktionslinien in ihrer Anteilnahme an dem Gesamtmechanismus und in ihrer Kinetik — aber natürlich nicht in ihren numerischen Werten — von der Konzentration des Systems unabhängig sind; dies sei insbesondere in Hinblick auf die erwähnte Arbeit von Franck und Schirmer bemerkt.

³ Diese Fassung empfiehlt sich in Hinblick auf die gasförmigen Systembestandteile zur Schaffung definierter Verhältnisse. — Der Sauerstoffdruck p wird durchwegs als konstant angenommen.

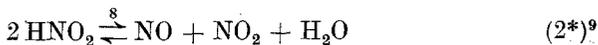
NO_2^- , NO^{+4} , NO_2 , N_2O_4 — zugegen ist. Das gemeinsame Endprodukt ist HNO_3 bzw. NO_3^- .

Wenn ich den Weg, der zu diesem Endprodukt führt, im Titel als „mutmaßlich“ bezeichne, so sei hierdurch zum Ausdruck gebracht, daß, soweit ich die Literatur kenne, keine hinreichend detaillierten und sichergestellten kinetischen Untersuchungen vorliegen⁵, aus denen mit dem üblichen Maß an Wahrscheinlichkeit ein solcher Mechanismus abgeleitet werden könnte. Daß meines Erachtens trotzdem ein Weg aufgezeigt werden kann, auf dem mutmaßlicherweise diese vielfältigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in ihre höchste Oxydationsstufe übergeführt werden, ist, scheint mir, insbesondere zwei Umständen zuzuschreiben: der ziemlich weitgehenden Kenntnis der Kinetik ihrer gegenseitigen Umsetzungen in sauerstofffreiem System einerseits, und anderseits der aller Voraussicht nach einheitlichen Weise, in der Sauerstoff mit dem in Rede stehenden System trotz der Vielfalt seiner Komponenten reagiert.

Da vierwertiger Stickstoff (N_2O_4) an sich nicht oxydabel ist, so geht die Frage nach dem

Mechanismus der Oxydation,

das ist in erster Linie offenbar die Frage nach dem „Angriffspunkt“ des Sauerstoffs, zunächst dahin, ob es zwei- oder/und dreiwertiger Stickstoff ist, der von Sauerstoff aufoxydiert wird. Meines Erachtens spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Oxydation lediglich seitens des zweiwertigen Stickstoffs erfolgt. Dreiwertiger Stickstoff reagiert im allgemeinen nicht als solcher, sondern im Wege seiner Zerfallsprodukte⁶ NO und NO_2 , mit denen HNO_2 in linksseitig gelegenen, sich sehr schnell einstellendem Gleichgewicht⁷



⁴ Siehe z. B. *E. Abel*, *Mh. Chem.* **80**, 379 (1949).

⁵ Siehe immerhin *F. Foerster* und *M. Koch*, *Z. angew. Chem.* **21**, 2161, 2209 (1908): „Über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser“. — *F. Foerster*, *Th. Burchardt* und *E. Fricke*, *Z. angew. Chem.* **30**, 113, 122, 129 (1920): „Über die Gewinnung konzentrierter Salpetersäure“. — *W. Reinders* und *S. I. Vles*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **44**, 1 (1925): Oxydation von Nitrit zu Nitrat durch Sauerstoff. — *P. Askenasy* und *E. Elod*, *Z. anorg. allg. Chem.* **162**, 161 (1927).

⁶ Eine mögliche Parallelreaktion der Form $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + e$ dürfte, insbesondere in stärker sauren Lösungen, vollkommen zurücktreten.

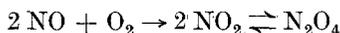
⁷ *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad*, *E. Römer*), *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

⁸ Pfeilzeichen \rightleftharpoons bedeutet Reaktionsverlauf praktisch im Gleichgewicht, Pfeilzeichen \rightleftarrows Maßgeblichkeit der Gegenreaktion.

⁹ Bezüglich dieser Bezeichnung siehe S. 936.

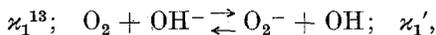
$$K_1 = \frac{[\text{NO}][\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]^2} \quad {}^{10}$$

steht, und deren oxydabler Anteil NO ist. Es dürfte mithin der Linksteil der Bruttoreaktion

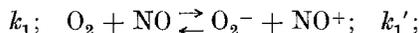


sein, der in dem betrachteten System den Oxydationsschritt kennzeichnet, sei es, daß NO in analytischem Sinne Bestandteil ist ((NO) > (NO₂)) oder aber dem Bestandteil HNO₂ ((NO) ≅ (NO₂)) entstammt.

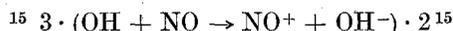
Der genannten, für die Gasphase viel diskutierten NO-Oxydation wird man für die wäßrige Phase kaum die gleiche Gestalt zuschreiben dürfen. Eine, wie ich glaube, recht bewährte Annahme geht dahin, daß Sauerstoff in wäßrigem System über eine Reaktionsfolge reagiert, die die Radikale O₂⁻ und O⁻ bzw. HO₂ und HO liefert — in vorliegendem Fall unter electron transfer primär NO zu NO⁺ oxydierend¹¹ —, und deren erster Schritt je nach der vorliegenden Azidität entweder dieser Radikalbildung gilt¹²:



oder bereits oxydierend wirksam ist¹⁴:



die Folgeschritte sind in beiden Fällen identisch:



¹⁰ Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration (Mol/l) bzw. in Gleichgewichtsformulierungen Aktivität. — Innerhalb der kinetischen Beziehungen wird die Komponente H₂O im folgenden nicht mit angeschrieben, was natürlich nur so lange stattfindet, als H₂O hinreichend überschüssiger Systembestandteil ist.

¹¹ In dem Oxydationsschritt Stickoxyd → Nitroniumion (Nitrosoniumion) (NO⁺) schließt sich Sauerstoff einer Reihe anderer oxydierender Molarten an [*E. Abel*, *Mh. Chem.* **80**, 771 (1949); **81**, 7, 346, 539, 1045 (1950); **82**, 189 (1951)].

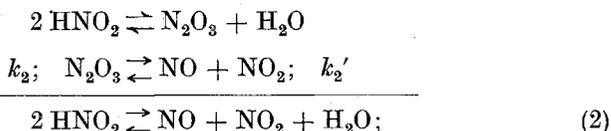
¹² *E. Abel*, *Mh. Chem.* **82**, 39, 547, 815 (1951).

¹³ Die Geschwindigkeitskoeffizienten beziehen sich hier wie im folgenden auf die Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit (Mol/l).

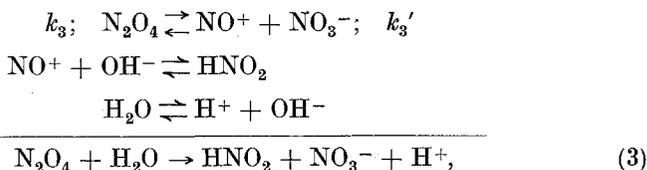
¹⁴ *F. Haber*, mitgeteilt von *J. Weiß*, *Naturwiss.* **23**, 64 (1935). — Siehe auch *E. Abel*, *Mh. Chem.* **83**, 818 (1952).

¹⁵ Der Faktor 3 bezieht sich auf die κ -Reaktion, der Faktor 2 auf die k -Reaktion.

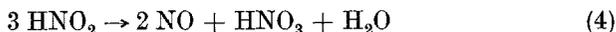
Der Angriff des Sauerstoffs an Stickoxyd führt demnach zu *Salpetrigsäure*, die mithin nach der hier vertretenen Anschauung nicht nur — in N_2O_4 — jenes (Zwischen-) Produkt liefert, das das Endprodukt schafft, sondern auch — in NO — Träger der Oxydierbarkeit des Systems ist. Diese beiden Funktionen leiten sich von der bereits genannten Reaktion (2*) her, deren Mechanismus wohl nicht bekannt ist, deren Verlauf sich aber sehr wahrscheinlich in die Stufen zersplittert:



die erstgenannte Wirkungsweise erfolgt bekanntlich auf dem Wege der N_2O_4 -Hydrolyse über die Schritte



wodurch in Anschluß an die (verdoppelte) Reaktion (2) Zersetzung der Salpetrigsäure



resultiert.

Man erkennt an Hand des entwickelten Mechanismus, daß die

Kinetik der Oxydation

über eine Reihe von Reaktionslinien führt, deren Verlauf wohl als aufgeklärt gelten kann^{7, 16}. Lediglich der Oxydationsschritt (1) bedarf der Diskussion. Unter der Voraussetzung, daß von den beiden, S. 935 vermerkten Parallelmechanismen in Hinblick auf die Azidität¹⁷ des Systems der mit k bezeichnete vorherrschend ist, ergibt sich gemäß dem angeführten Schema für die stationäre Konzentration (st.) des Radikals O_2^- unter gleichzeitigem Ersatz von NO^+ durch $K_2 [HNO_2][H^+]$:

$$[O_2^-]_{st.} = \frac{k_1 p [NO]}{k_1^* [NO] + k_1' [HNO_2][H^+]} \quad 18$$

¹⁶ Hinsichtlich der numerischen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten und deren Beeinflussung durch die ionale Konzentration innerhalb des von uns seinerzeit bearbeiteten Gebietes siehe die in Anm. 7 zitierten Publikationen.

¹⁷ Gelegentlich einer Diskussion der Arbeit von *W. Reinders* und *S. I. Vlès* (siehe Anm. 5) [*Mh. Chem.* 80, 771 (1949)] nahm ich in Hinblick auf die unter den obwaltenden Verhältnissen sehr geringe Azidität ($[H^+] \sim 10^{-5}$ bis 10^{-4}) den mit κ (S. 935) bezeichneten Mechanismus als wirksam an.

¹⁸ $k_1' = k_1' K_2$; $K_2 = \frac{[NO^+]}{[HNO_2][H^+]}$.

und für die Geschwindigkeit der Oxydation von NO zu HNO₂:

$$\left(-\frac{d(\text{NO})}{dt}\right)_1 = \left(\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt}\right)_1 = 4 k_1 p [\text{NO}] \frac{k_1^* [\text{NO}]}{k_1^* [\text{NO}] + k_1' [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]},$$

ein Ausdruck, der im Falle praktisch verschwindender Gegenreaktion naturgemäß zu

$$-\left(\frac{d(\text{NO})}{dt}\right)_1 = \left(\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt}\right)_1 = 4 k_1 p [\text{NO}]$$

wird.

Im folgenden soll die Kinetik in möglichster Allgemeinheit entwickelt werden; spezielle Fälle, etwa dahingehend, daß eine Reihe von Reaktionsschritten infolge ihrer relativ großen Einzelgeschwindigkeiten zu „unendlich schnellen“ Folgereaktionen werden und daher als geschwindigkeitbestimmend ausscheiden¹⁹, können leicht subsumiert werden. Der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn Stickstofftetroxyd (Dioxyd) in analytischem Sinne als Bestandteil vorliegt; dann bedingt dessen Verbrauch, sofern er mit geschwindigkeitbestimmend ist, zeitlich in Betracht kommenden Parallelverlauf von (2) in Links-rechts-Richtung, also Eintritt von (2) in die kinetischen Beziehungen an Stelle der Gleichgewichtsreaktion (2*). Aus diesem Grunde scheidet sich die nachfolgenden kinetischen Beziehungen je nach den Anfangsbedingungen, die unter der Bezeichnung I (Anfangsbestandteile NO + HNO₂) und II (Anfangsbestandteile HNO₂ + N₂O₄) in Tabelle I zusammengefaßt seien.

Tabelle 1.

Anfangsbestandteile	Komponenten	Analytische Konzentrationen		Bruttoreaktionen	In die kinetischen Beziehungen eintretende Terme, gekennzeichnet durch die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten
		zur Zeit			
		0	t		
I NO + HNO ₂	NO	b	b + x - y ²⁰	(1), (4)	(k ₁ , k ₁ ', k ₁ *) (k ₃ , k ₃ ')
	HNO ₂	a	a - x		
	HNO ₃	—	y		
II HNO ₂ + N ₂ O ₄	NO	—	x - y + 2 z ²⁰	(1), (2), (3)	(k ₁ , k ₁ ', k ₁ *) (k ₂ , k ₂ ') (k ₃ , k ₃ ')
	HNO ₂	a	a - x		
	N ₂ O ₄	c	c - z		
	HNO ₃	—	y		

Demgemäß ergibt sich die nachfolgende *Kinetik*²¹ bzw. der Bestand nachfolgender simultaner Differentialgleichungen:

¹⁹ Siehe Anm. 17.

²⁰ Aus den Stöchiometrieverhältnissen sich ergebend.

Ad I:

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt},$$

$$\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = \left(-\frac{d(\text{NO})}{dt}\right)_1^{22} - 3 \frac{d(\text{HNO}_3)}{dt},$$

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \bar{k}_3^{23} \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} - \bar{k}_3'^{24} [\text{HNO}_2] [\text{NO}_3^-] [\text{H}^+].$$

Ad II:

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{d(x-y+2z)}{dt},$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = & \left(-\frac{d(\text{NO})}{dt}\right)_1 + 2 \bar{k}_2'^{25} [\text{NO}] \sqrt{[\text{N}_2\text{O}_4]} - \\ & - 2 \bar{k}_2^{26} [\text{HNO}_2]^2 + \frac{d(\text{HNO}_3)}{dt}, \end{aligned}$$

$$\frac{d(\text{N}_2\text{O}_4)}{dt} = -\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} \bar{k}_2 [\text{HNO}_2]^2 - \frac{1}{2} \bar{k}_2' [\text{NO}] \sqrt{[\text{N}_2\text{O}_4]} - \frac{d(\text{HNO}_3)}{dt},$$

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_4] - \bar{k}_3' [\text{HNO}_2] [\text{NO}_3^-] [\text{H}^+].$$

Zusammenfassung.

Aus der von uns seinerzeit ausführlich untersuchten „Kinetik der salpetrigen Säure“ wird gefolgert, daß in einem nitrose Gase enthaltenden wäßrigen System Oxydation durch Sauerstoff primär über Stickoxyd verläuft. Der voraussichtliche Mechanismus dieser Oxydation wird dargelegt, der Mechanismus der übrigen Teilreaktionen wird unseren seinerzeitigen Untersuchungen entnommen. Die aus der Zusammenfassung sämtlicher Reaktionslinien sich ergebende Kinetik wird in möglichst allgemeiner Form entwickelt.

²¹ Die in die nachfolgenden Beziehungen eintretenden tatsächlichen Konzentrationen — ausgedrückt durch die eckig geklammerten Symbole — berechnen sich aus den in Tabelle 1 enthaltenen analytischen Konzentrationen nach Maßgabe der jeweiligen Substratverhältnisse; Entsprechendes gilt für die Konzentration $[\text{H}^+]$ der H^+ -Ionen.

²² Siehe S. 937.

$$\bar{k}_3 = k_3 \cdot \frac{K_1^2}{K_3}; K_3 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}.$$

$$\bar{k}_3' = k_3' K_2.$$

$$\bar{k}_2' = k_2' \sqrt{K_3}.$$

$$\bar{k}_2 = k_2 K_4; K_4 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_3]}{[\text{HNO}_2]^2}.$$