

Über die Autoxydation von Nitrit zu Nitrat.

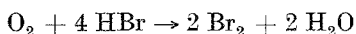
(Kurze Mitteilung.)

Von

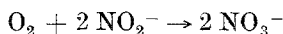
E. Abel*.

(Eingelangt am 13. Oktober 1955.)

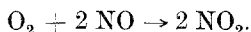
Eine kürzlich erschienene Publikation¹ über Stickstoffdioxyd als Katalysator für die Autoxydation von Bromwasserstoffsäure:



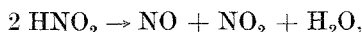
läßt mich erneut² auf die im Titel genannte Autoxydation:



zurückkommen, und zwar in Hinblick auf die übereinstimmende Annahme, daß es dort wie hier *Stickoxyd* ist, das primär oxydiert wird:

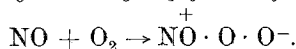


Wie *W. Reinders* und *S. I. Vles*³ vor vielen Jahren in einer sehr sorgfältigen Untersuchung über die Oxydation von Nitrit zu Nitrat durch Sauerstoff gezeigt haben, entstammt diesfalls die NO-Komponente der Zersetzung



die in der behufs Erzielung eines merklichen Reaktionsfortschrittes notwendig schwach angesäuerten Nitritlösung geschwindigkeitbestimmend für den Gesamtvorgang ist.

Was nun den *Mechanismus* dieser bruttogemäß trimolaren Oxydation von NO durch Sauerstoff⁴ betrifft, soweit sie sich in wäßrigem System abspielt, so führt die kürzlich⁵ entwickelte Autoxydationstheorie, in bimolarer Reaktion, zu *Elektronempfang seitens des O₂-Moleküls mit NO als Elektronsender unter gleichzeitiger gegenseitiger Anlagerung*:



* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ *B. E. Merton-Bingham* und *A. M. Posner*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2634 (1955).

² *Mh. Chem.* **81**, 339 (1950).

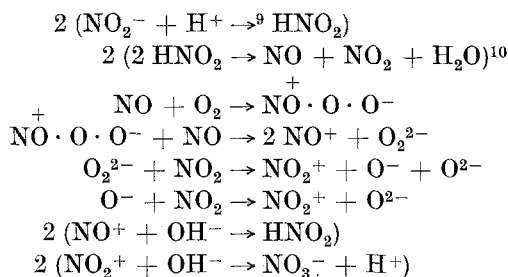
³ *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 1 (1925).

⁴ Aus der praktischen Unabhängigkeit der $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ -Oxydation vom Sauerstoffdruck (*W. Reinders* und *S. I. Vles*, l. c.) folgt, daß innerhalb des Reaktionsablaufes die Umsetzung zwischen NO und O₂ unmeßbar schnell vor sich geht.

⁵ *Mh. Chem.* **85**, 722 (1954); siehe auch ebenda **85**, 227, 1003 (1954); *Z. Elektrochem.* **59** (1955), im Erscheinen (Vortrag anlässlich der 54. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Goslar, 1955).

In der ($-\text{O} \cdot \text{O}^-$)-Gruppe des Anlagerungsproduktes liegt eine Verbindungsform vor, die dem Wasserstoffsuperoxyd bzw. den Peroxyden zu eigen ist⁶. Der nachfolgend angegebene Reaktionsverlauf trägt diesem peroxydartigen Charakter Rechnung.

Demgemäß würde sich der *Gesamtvorgang der Oxydation von Nitrit zu Nitrat durch Sauerstoff* in folgende Einzelreaktionen zersplittern^{7, 8}:



⁶ Läßt man für Stickstoffdioxyd die rein formale Schreibweise $\text{NO}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$ zu, so läge in dem H^+ -Additionsprodukt $\overset{+}{\text{NO}} \cdot \text{OOH}$ gewissermaßen „Wasserstoffsuperoxyd“ vor unter Ersatz eines seiner H^+ -Kationen durch das zweiwertige Kation NO^{2+} .

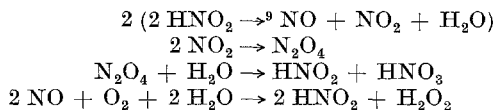
⁷ Die Formulierung ist so gewählt, daß die verschiedenen Reduktionsstufen von O_2 möglichst zum Ausdruck kommen.

⁸ Siehe Anm. 11.

⁹ Die Pfeile bezeichnen lediglich die Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf Gegenreaktionen bzw. Gleichgewichte.

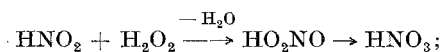
¹⁰ Geschwindigkeitbestimmend.

¹¹ Der angegebene Reaktionsverlauf setzt voraus, daß es im Rahmen der miteinander konkurrierenden Geschwindigkeiten zu Hydrolyse von N_2O_4 praktisch nicht zu kommen vermag. Andernfalls würde im Rahmen des dargelegten Oxydationsmechanismus der *Brutto*-Reaktionsverlauf:

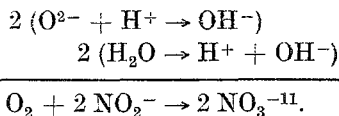


zunächst zu $\text{HNO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

führen, gefolgt von keineswegs unmeßbar schneller, sondern meßbar langsamer Oxydation von Salpetrigsäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure, mit Persalpetrigsäure als Zwischenverbindung (*E. Halpenny* und *R. L. Robinson*, *J. Chem. Soc. London* 1952, 928, 939):



der Mechanismus dieser letzteren Umsetzung scheint noch nicht hinreichend geklärt zu sein [*E. Abel*, *Mh. Chem.* 83, 1111 (1952)]; erst die Einstellung der beiden genannten Teilreaktionen in stationäres Niveau des Zwischenpartners H_2O_2 würde die Stöchiometrie der Oxydation $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ergeben.



Zur Autoxydation von Ferroion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 15. Oktober 1955.)

Das Interesse, das den Mechanismen der Autoxydation in steigendem Maße entgegengebracht zu werden scheint, mag es rechtfertigen, an Hand der kürzlich entwickelten Überlegungen¹ über den mutmaßlichen Primärschritt dieses Vorganges in wäßrigem unbelichtetem System eine jüngst erschienene Untersuchung über Autoxydation von Ferroion² von gleichem Gesichtspunkte aus zu diskutieren, wiewohl deren Ergebnisse nicht vollends durchsichtig sind.

Ferroammoniumsulfat wurde in phosphorsaurer Lösung, und zwar in H_3PO_4 - H_2PO_4^- -Pufferlösung, bei 30° C der Oxydation durch Sauerstoff unterworfen, wobei zur Erzielung vergleichbarer ionaler Konzentration das System rund 1 molar an NaClO_4 gehalten wurde.

Die Autoxydationsgeschwindigkeit ergab sich unabhängig von der H^+ -Ion- und der H_3PO_4 -Konzentration, proportional dem Sauerstoffdruck und dem Ferrosalzgehalt und schließlich stark ansteigend mit der Konzentration an H_2PO_4^- -Ion, das als Monophosphat in wechselndem Ausmaße zugesetzt wurde. Dieser letztere, wohl überraschende Befund ist es, der mir mit dem l. c. erörterten Autoxydationsmechanismus in Zusammenhang zu stehen scheint; die Autoren selbst geben merkwürdigerweise keinerlei Erklärung für diese eigenartige Abhängigkeit.

Die genannte, Geschwindigkeit beeinflussende Rolle eines *Anions* bei Autoxydation legt die Vermutung nahe, daß dieses Anion — H_2PO_4^- — der *primäre Elektronensender* ist, der unter gleichzeitiger Anlagerung an das O_2 -Molekül diesem sein Elektron überträgt. Dann wäre der erste Schritt der electron transfer

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. 85, 227, 722, 1003 (1954).

² Mark Cher und Norman Davidson, The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solution. J. Amer. Chem. Soc. 77, 793 (1955). — Die Autoren nehmen keinerlei Bezug auf meine in Anm. 1 genannten Publikationen, obwohl diese vor Absendung ihres Manuskriptes erschienen waren, die in Anm. 1 erstgenannte Publikation volle sieben Monate vor diesem Termin.