

# Kinetik der Salpetersäure als Oxydans. I

Von

E. Abel\*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Oktober 1957)

An Hand eines Beispiels wird die Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure entwickelt. Diese führt über den gleichzeitigen Ablauf dreier unabhängiger Reaktionen, wodurch das Bild der zeitlichen Veränderung des Systems während des Oxydationsvorganges zu einem überaus komplizierten wird.

Zur Kinetik der Salpetersäure als Oxydans habe ich im Verein mit Mitarbeitern<sup>1</sup> im Laufe der Jahre eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, die die Reaktionsfäden in diesem so sehr verwickelten Reaktionenspieler bloßzulegen suchten. Nun ist kürzlich eine Arbeit erschienen<sup>2</sup>, die ohne irgendwelche Bezugnahme auf die vorausgegangene Literatur als Mechanismus einer der hier in Betracht kommenden Reaktionslinien eine Reaktionsfolge entwickelt<sup>3</sup>, die wohl als durchaus abwegig bezeichnet werden muß. Die experimentelle Schwierigkeit der kinetischen Zergliederung der Oxydation durch Salpetersäure sei allerdings nicht verkannt; sie liegt insbesondere in der Schwierigkeit der

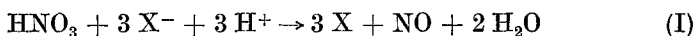
\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> E. Abel, H. Schmid und J. Weiß, Z. physik. Chem. 147, 69 (1930). — E. Abel, Mh. Chem. 68, 387 (1936). — E. Abel, H. Schmid und F. Pollak, ebenda 69, 125 (1936). — E. Abel, Trans. Faraday Soc. 40, 544 (1944); Mh. Chem. 80, 379 (1949); 81, 339 (1950); siehe auch ebenda 81, 7 (1950); 83, 933 (1952).

<sup>2</sup> Jean V. L. Longstaff, The Kinetics of Oxidation of Bromide Ion in Aqueous Nitric Acid. J. Chem. Soc. London 1957, 3488.

<sup>3</sup> Bei Oxydation von  $\text{Br}^-$  durch  $\text{HNO}_3$  läge ein Mechanismus vor, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt in Zersetzung zu „ $\text{X}^+ + \text{Y}^-$ “ einer Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_3\text{BrH}^+$  bestände, die einem vorgelagerten Gleichgewicht zwischen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{H}^+$  entstamme.

chemischen Analyse; eine detaillierte analytische Einsichtnahme in diesen Reaktionsverlauf, etwa an Hand der Bruttoreaktion

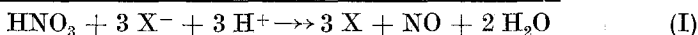
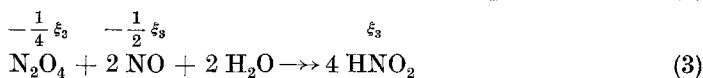
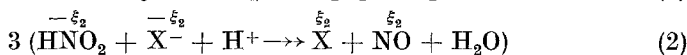
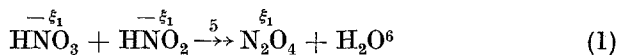


unter hinreichend dichten qualitativen und quantitativen Bestimmungen aller in Betracht kommenden Komponenten während des Reaktionsablaufes scheint überhaupt kaum noch vorzuliegen, während theoretisch das Reaktionsbild doch in den meisten Beziehungen geklärt sein dürfte<sup>4</sup>. Trotz mancherlei neuer Erkenntnisse, die, wie fast in allen Teilen der chemischen Kinetik, so auch in der Kinetik des Stickstoffs gewonnen wurden, seitdem unsere Arbeiten — vor Dezennien — erschienen sind, dürfte die damals entwickelte Theorie dieser Oxydation in keinem wesentlichen Punkte abänderungsbedürftig sein. Immerhin mag der vorhin erwähnte mißglückte Versuch, auf Grund unzulänglicher — wenn auch sorgfältig ausgeführter — Bestimmungen zu einer Kinetik dieses so überaus komplizierten Oxydationsvorganges zu gelangen, eine erneute Darstellung rechtfertigen, die, ausführlicher als dies bisher geschehen ist, auch die Darlegung der hier obwaltenden simultanen Differentialgleichungen mit einschließt, an deren Hand man die außerordentliche Kompliziertheit der Kinetik dieser in ihrer Bruttoform so sehr geläufigen Reaktion erkennen mag.

Das wäßrige System enthalte von vorneherein Salpetrigsäure, deren Vorlage es bekanntlich erst ist, die anfänglichen Unsicherheiten entrückte Oxydation durch Salpetersäure bedingt. In einer nachfolgenden Notiz wird gezeigt werden, wie tiefgreifend der Reaktionsgang beeinflusst ist, falls außerdem Vorlage von Stickoxyd erfolgt.

#### A. Die unabhängigen Teilreaktionen

Es sind drei unabhängige Reaktionen, deren „Summe“ die Bruttoreaktion ergibt:



$$(1) + 3(2) + (3) = (\text{I}).$$

<sup>4</sup> Siehe etwa die zeichnerische Darstellung S. 388 der in Anm. I zweitgenannten Arbeit.

<sup>5</sup> Die Doppelpfeile bedeuten Reaktionsrichtung, wie diese im Bereich der hier erörterten Verhältnisse vorausgesetzt sei, so daß Salpetrigsäure-„Zerfall“ ausschaltet.

<sup>6</sup> Die oberhalb der chemischen Symbole angegebenen  $\xi$ 's bedeuten die gleichzeitigen Gehalts- (Konzentrations-) Veränderungen in jeder der

Demgemäß bedarf es zur Erfassung der zeitlich wechselnden Systemlage jeweils *dreier* Bestimmungsstücke, die aus der nachstehend verzeichneten Komponentengruppe willkürlich wählbar sind; wir wählen als unabhängige Bestimmungsstücke die analytischen Konzentrationen der Salpetersäure, der Salpetrigsäure und des Reduktans  $X^-$  (bzw. des Oxydationsproduktes  $X$ ), deren Anfangskonzentrationen  $(\text{HNO}_3)_0 (= a)$ ,  $(\text{HNO}_2)_0 (= b)$  und  $(X^-)_0 (= c)$  seien.

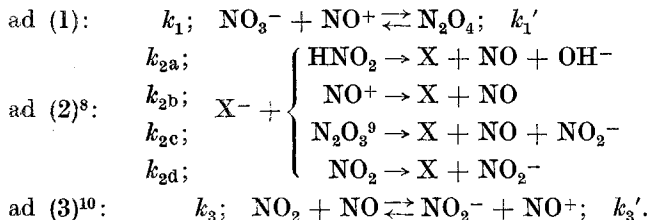
### B. Die stöchiometrischen Gehaltsveränderungen während des Reaktionsablaufes

$$\begin{aligned} \Delta(\text{HNO}_3) &= -\xi_1 = -x_1 & (\text{HNO}_3) &= a - x_1 = [\text{NO}_3^-] \\ \Delta(\text{HNO}_2) &= -\xi_1 - \xi_2 + \xi_3 = x_3 & (\text{HNO}_2) &= b + x_3 = [\text{HNO}_2] \\ \Delta(X) &= -\Delta(X^-) = \xi_2 = x_2 & (X^-) &= c - x_2 = [X^-], \end{aligned}$$

und daher

$$\begin{aligned} \Delta(\text{N}_2\text{O}_4) &= \xi_1 - \frac{\xi_3}{4} & (\text{N}_2\text{O}_4)^7 &= \frac{3x_1 - x_2 - x_3}{4} \\ \Delta(\text{NO}) &= \xi_2 - \frac{\xi_3}{2} & (\text{NO}) &= \frac{x_2 - x_1 - x_3}{2} = [\text{NO}]. \end{aligned}$$

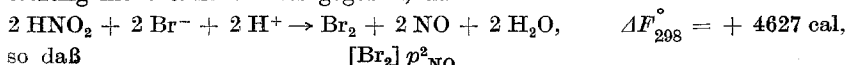
### C. Die Mechanismen der Teilreaktionen



Komponenten der Teilreaktionen. — Bezüglich der  $\text{H}^+$ -Konzentration sei hinreichender Überschuß vorausgesetzt, so daß  $[\text{H}^+] = \text{konst.} = h$  angenommen sei.

<sup>7</sup> Runde Klammerung bedeutet die gesamte, eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration. —  $\text{HNO}_3$  sei als vollkommen dissociert vorausgesetzt.

<sup>8</sup> Es sei vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht von (2) so weit rechts gelegen ist, daß die Gegenreaktion (Reduktion von  $X$  zu  $X^-$  durch  $\text{NO}$ ) nicht berücksichtigt zu werden braucht. — Mit  $X^- = \text{Br}^-$  ist diese Voraussetzung nicht ohne weiters gegeben, da



so daß

$$K = \frac{[\text{Br}_2] p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^2 [\text{Br}^-]^2 [\text{H}^+]^2} = 10^{-3,38}.$$

In Hinblick auf die eingangs erwähnte Arbeit von *J. V. L. Longstaff* sei auf diese Gleichgewichtslage besonders verwiesen.

<sup>9</sup> Salpetrigsäure-Anhydrid, aufgefaßt als Nitrosylnitrit  $\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_2^-$ .

<sup>10</sup> In unseren Untersuchungen (*E. Abel, H. Schmid, S. Babad, E. Römer*) über die Kinetik der salpetrigen Säure [*Z. physik. Chem.* **132**, 55 (1928);

## D. Kinetik

unter Einführung der Gleichgewichtsbeziehungen<sup>11</sup>

$$[\text{NO}_2^-] = K_1 \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{NO}^+] = K_2 [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]; \quad [\text{N}_2\text{O}_3] = K_3 [\text{HNO}_2]^2;$$

$$\frac{[\text{NO}_2^-]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = K_4, \quad \text{wobei } [\text{N}_2\text{O}_4] + \frac{[\text{NO}_2^-]}{2} = (\text{N}_2\text{O}_4)^{12}.$$

$$-\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = \bar{k}_1 [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] - \bar{k}_1' [\text{N}_2\text{O}_4]^{13}$$

$$\frac{d(X)}{dt} = -\frac{d(X^-)}{dt} =$$

$$= [X^-] \{ [\text{HNO}_2] (k_{2a} + \bar{k}_{2b} [\text{H}^+] + \bar{k}_{2c} [\text{HNO}_2]) + k_{2d} [\text{NO}_2] \}$$

$$\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt}^{14} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}] - \bar{k}_3' [\text{HNO}_2]^2 - \left( -\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} \right) - \frac{d(X)}{dt};$$

$$\bar{k}_1 = k_1 K_2; \quad \bar{k}_{2b} = k_{2b} K_2; \quad \bar{k}_{2c} = k_{2c} K_3; \quad \bar{k}_3' = k_3' K_1 K_2.$$

Hiernach lauten die den zeitlichen Verlauf der Oxydation von X durch Salpetersäure bestimmenden

134, 79 (1928); 136, 135, 419, 430 (1928); Ser. A 148, 337 (1930)] konnte Reaktion (3) als „unmeßbar schnell“ sich einstellendes Gleichgewicht behandelt werden; vorliegendenfalls ist dies offensichtlich nicht tunlich; ihre Kinetik ist experimentell zur Zeit wohl nicht untersucht, doch dürfte die oben angegebene kaum zweifelhaft sein.

<sup>11</sup> Die Abhängigkeit der  $K$ 's, sowie die der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  von der ionalen Konzentration sei in diesen lediglich die allgemeinen Zusammenhänge betreffenden Beziehungen nicht in Betracht gezogen.

<sup>12</sup>

$$[\text{NO}_2] = \frac{K_4}{4} \left\{ \sqrt{\frac{4(3x_1 - x_2 - x_3)}{K_4} + 1} - 1 \right\},$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{3x_1 - x_2 - x_3}{4} - \frac{[\text{NO}_2]}{2}.$$

<sup>13</sup> Siehe die vorstehende Anmerkung. — Die numerischen Beträge von  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_1'$  in ihrer Abhängigkeit von der ionalen Konzentration und von der Temperatur sind aus unseren Arbeiten zu Kinetik der salpetrigen Säure<sup>10</sup> bekannt.

<sup>14</sup> Daß der Weg der Bildung von Salpetrigsäure über Salpetersäure führt, geht in augenfälliger Weise aus Abb. I hervor, die einem Graph der mehrfach erwähnten Publikation von J. V. L. Longstaff (l. c., S. 3489) entnommen ist, woselbst allerdings infolge der dort gewählten eigenartigen Darstellung — gegen  $t$  ist der reziproke Wert von  $\sqrt{(\text{HNO}_2)}$  aufgetragen — die zeitweise autokatalytische, einem Maximum zustrebende Anreicherung zwischenzeitlich gebildeter Salpetrigsäure im Zuge der Reduktion von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}$  durch  $\text{X}^- - \text{Br}^-$  — gänzlich verdeckt ist. Aus diesem Grunde sei dieser der entwickelten Kinetik vollauf entsprechende interimistische autokatalytische Reaktionsverlauf von  $\text{HNO}_2$  in graphischer Darstellung hier wiedergegeben.

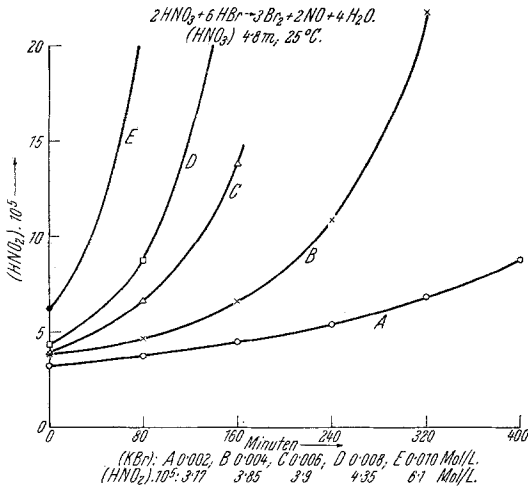


Abb. 1

## E. simultanen Differentialgleichungen,

wenn  $a - x_1$ ,  $b + x_3$ ,  $c - x_2$  die dem Zeitpunkte  $t$  zugeordneten Konzentrationen beziehungsweise von Salpetersäure, von Salpetrigsäure und von  $\text{X}^-$  sind:

$$\frac{dx_1}{dt} = \bar{k}_1 (a - x_1) (b + x_3) h - k_1' [\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (c - x_2) \{ (b + x_3) (k_{2a} + \bar{k}_{2b} h + \bar{k}_{2c} (b + x_3)) + k_{2d} [\text{NO}_2]^{1/2} \}$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3 [\text{NO}_2]^{1/2} \cdot \frac{x_2 - x_1 - x_3}{2} - \bar{k}_3' (b + x_3)^2 - \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt}.$$

Wie eingangs bemerkt, erkennt man an diesem System dreier Differentialgleichungen — und zwar wohl unabhängig von dem hier behandelten speziellen Beispiel —, wie außerordentlich verwickelt sich in der Tat der zeitliche Verlauf der Oxydation durch Salpetersäure gestaltet, gekleidet in die so einfache und allbekannte Bruttoreaktion ihrer Reduktion zu Stickoxyd.